

Bildung von sekundären Phasen bei tiefengeologischer Endlagerung von Forschungsreaktor-Brennelementen – Struktur- und Phasenanalyse

Andreas Neumann

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6)

Bildung von sekundären Phasen bei tiefengeologischer Endlagerung von Forschungsreaktor-Brennelementen – Struktur- und Phasenanalyse

Andreas Neumann

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 153

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-822-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 6 1-5368 · Telefax (02461) 6 1-6 103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Bildnachweis: Bundesamt für Strahlenschutz (Fotomontage oben rechts)
Buchrückseite: Comet Photoshopping (Foto unten links)

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2012

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 153

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2012)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-822-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

FÜR MEINE FAMILIE

Im Andenken

an

Dr. Jörg Bergmann †

PER ASPERA AD ASTRA

SUB SOLE NIHIL PERFECTUM

PHANTASIE IST WICHTIGER ALS WISSEN, DENN WISSEN IST BEGRENZT

DE OMNIBUS DUBITANDUM

AMANTES AMENTES

Abkürzungen

AFm	Alumina oxide, Ferric oxide, mono-sulphate
AKW	Atomkraftwerk
ALARA	As Low As Reasonably Achievable
ATR	Advanced Test Reactor
AVR	Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor
BA	Bildanalyse
BER-II	Berliner Experimental Reaktor II
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
Bq	Bequerel
BR-2	Belgian Reactor 2
BSED	Backscattered Electron Detector
CPS	Counts Per Second
CRP	Coordinated Research Project
DIDO	Deuterium-Deuterium-Oxygen (schwerwassermoderierter Reaktor)
DDM	Derivative Difference Minimization
DIN	Deutsches Institut für Normung
EB	Electron Beam
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FPA	Fundamental Parameter Approach
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FR-BE	Forschungsreaktor-Brennelement
FRG-I	Forschungsreaktor Geesthacht I
FRJ-II	Forschungsreaktor Jülich II (DIDO)
FRM-II	Forschungsreaktor München II
FWHM	Full Width at Half Maximum
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GRS	Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit
HEU	High Enriched Uranium
HLW	High Level Waste
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
ICSD	Inorganic Structural Data Base

Abkürzungen – Fortsetzung

HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
IEK	Institut für Energie- und Klimaforschung
INEL	Idaho National Engineering Laboratory
KWI	Kaiser-Wilhelm-Institut
L2	Lauge 2
LDH	Layered Double Hydroxide
LEU	Low Enriched Uranium
LSC	Liquid Scintillation Counting
LFD	Large Field Detector
LSI	Least Square Indexing/ Latent Semantic Indexing
MA	Minore Actinoide
MLW	Medium Level Waste
MT	Mont Terri
NIST	National Institute of Standards and Technology
NPT	Non Proliferation Treaty
PDF	Powder Diffraction File
PKA	Pilotkonditionierungsanlage
RBOF	Receiving Basin for Offsite Fuels
REM	Rasterelektronenmikroskop
RERTR	Reduced Enrichment for Research and Test Reactors
RS	Rotary Swaging
RTMS	Real Time Multiple Strip
SP	Spaltprodukte
SRS	Savannah River Site
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope
Sv	Sievert
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THTR	Thoriumhochtemperatur-Testreaktor
TOPAS	Total Pattern Analysis Solution
TRLFS	Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy
tSM	Tonne Schwermetall
(P)XRD	(Powder)X-Ray Diffraction
ZCH	Zentralabteilung für Chemische Analysen

Chemische Zusammensetzung relevanter Minerale und Verbindungen

Mineralname / chemische Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung
Akaganeit	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}_{1,35}$
Aluminium	Al
Analcim	$\text{Na}(\text{Si}_2\text{AlO}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Anhydrit	CaSO_4
Apatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$
Baryt	BaSO_4
Bassanit	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Bayerit	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Becquerit	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$
Bischofit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Böhmit	$\text{AlO}(\text{OH})$
Boltwoodit	$(\text{K}, \text{Na})[\text{UO}_2 \text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Calcit	CaCO_3
Cancrinit	$\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$
Cerianit	$(\text{Ce}, \text{Th})\text{O}_2$
Chlorit	$(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Coffinit	USiO_4
Eisen	Fe
Hämatit	Fe_2O_3
Friedel'sches Salz	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Greenrust (alt. Fougerit)	$(\text{Fe}(\text{OH})_2) ((\text{OH})_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{0,5})$
Goethit	$\text{FeO}(\text{OH})$
Gyrolit	$\text{NaCa}_{16}\text{Si}_{23}\text{AlO}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Halit	NaCl
Hibschit	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2,30}(\text{OH})_{2,8}$
Hydrocalumit	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$
Hydrotalkit	$(\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2) \cdot (\text{CO}_3)_{0,165}(\text{H}_2\text{O})_{0,48}$

Chemische Zusammensetzung relevanter Minerale und Verbindungen – Fortsetzung

Mineralname/ chemische Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung
Lawrencit	FeCl_2
Lepidokrokit	$\text{FeO}(\text{OH})$
Lesukit	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Montmorillonit	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Maghemit	Fe_2O_3
Manasseit	$\text{Al}_2\text{Mg}_4(\text{OH})_{12} \cdot (\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$
Metaschöpit	$\text{UO}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O}); (n < 2)$
Nordstrandit	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Phillipsit	$\text{K}_{0,88}(\text{Na}_{0,73}\text{Ca}_{0,312})(\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_{5,924}$
Powellit	CaMoO_4
Saponit	$\text{Mg}_3[(\text{OH})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{Ca}, \text{Na})_x(\text{H}_2\text{O})_y$
Smektit	Vgl. Montmorillonite
Schöpit	$(\text{UO}_2)_8\text{O}(\text{OH})_{12} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$
Siderit	FeCO_3
Silizium	Si
Sklodowskit	$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Soddyit	$(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Studtit	$(\text{UO}_2)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4$
Tobermorit	$\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 2-5\text{H}_2\text{O}$
Torbernit	$\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Uran	U
Uranat	$\text{M}_x\text{U}_y\text{O}_z$
Uraninit	UO_2
Uranophan	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Uranylcarbonathydrat	$\text{UO}_3 \cdot 0,16\text{CO}_2 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$
Weeksit	$(\text{K}, \text{Ba}, \text{Ca})_{1,5}[\text{UO}_2]_2[\text{Si}_5\text{O}_{13}] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Zeolith P	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Zinkit	ZnO
Zincowoodwardit	$((\text{Zn}_{0,625}\text{Al}_{0,375})(\text{OH})_2) \cdot (\text{SO}_4)_{0,188}$

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	1
Chemische Zusammensetzung relevanter Minerale und Verbindungen	3
Inhaltsverzeichnis	5
1 Einleitung	9
1.1 Endlagerung radioaktiver Abfälle	9
2 Motivation und Zielsetzung	16
3 Literatur zum Stand von Wissenschaft und Technik	18
3.1 Brennstoffzusammensetzung	18
3.2 Korrosion von UO ₂ -Brennstoff aus Leistungsreaktoren	22
3.3 Korrosion von Glasmatrizes für radioaktive Abfallstoffe.....	24
3.4 Korrosion von Forschungsreaktor-Brennelementen	25
3.4.1 Korrosion von FR-BE im Reaktoreinsatz	25
3.4.2 Korrosion von FR-BE in Zwischenlagerbecken	25
3.4.3 Korrosion von FR-BE unter Endlagerbedingungen	27
3.5 „Layered Double Hydroxides – LDH“ als sekundäre Phasen	30
4 Experimente	33
4.1 Korrosionsexperimente mit unbestrahlten UAl _x -Al- und U ₃ Si ₂ -Al-Proben.....	33
4.2 Aufbereitung der festen und flüssigen Bestandteile der Korrosionsversuche	35
4.3 Synthese europiumsubstituierter LDH	37
4.4 Sorptionsversuche mit Europium und Selenit an Aluminiumchlorohydrat	37
5 Analytische Methodik	39
5.1 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	39
5.1.1 Grundlagen.....	39
5.1.2 Detektoren von Röntgenstrahlung.....	41
5.1.3 Aufbau der Klimakammer.....	43
5.1.4 Präparation für die Röntgenbeugungsuntersuchungen.....	45
5.1.5 Quantifizierung der sekundären Phasen – theoretische Grundlagen.....	46
5.1.5.1 Rietveld-Methode.....	46
5.1.5.2 Solovyov-Verfahren	54
5.1.6 Beschreibung bevorzugter Orientierung und von Stapelfehlordnungen	55
5.1.6.1 Bevorzugte Orientierung	55
5.1.6.2 Stapelfehlordnung von LDH-Schichtstrukturen	56
5.1.6.3 Bestimmung amorpher Anteile	58

Inhaltsverzeichnis

5.2	Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie.....	59
5.2.1	Funktionsprinzip des Rasterelektronenmikroskops	59
5.2.2	Probenpräparation für die REM/EDX/BA-Untersuchungen	60
5.2.3	Funktionsprinzip des Transmissionselektronmikroskops	61
5.2.4	Probenpräparation für die TEM-Untersuchungen.....	61
5.2.5	Aktivitätsbestimmung mittels Liquid Scintillation Counting – LSC	62
6	Ergebnisse	63
6.1	Ergebnisse der Untersuchungen der Rasterelektronenmikroskopie.....	63
6.1.1	Morphologie und chemische Zusammensetzung	63
6.1.2	Partikelanalyse der Kornfraktionen.....	68
6.2	Ergebnisse der XRD-Untersuchungen der Korrosionsprodukte aus den Autoklavexperimenten	71
6.2.1	Allgemeine Hinweise zur Ergebnisdarstellung.....	71
6.2.2	System UAl_x -Al in Lauge 2	74
6.2.2.1	UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol.....	74
6.2.2.2	Strukturmodellentwicklung für Lesukit	76
6.2.2.3	UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol	87
6.2.2.4	UAl_x -Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol	90
6.2.2.5	Massenbilanz der sekundären Phasen für das System UAl_x -Al/Lauge 2 in Isopropanol.....	97
6.2.2.6	UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	100
6.2.2.7	UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Wasser.....	105
6.2.2.8	UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser	107
6.2.2.9	Massenbilanz der sekundären Phasen für das System UAl_x -Al/Lauge 2 in Wasser	109
6.2.3	System U_3Si_2 -Al in Lauge 2.....	111
6.2.3.1	System U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol.....	111
6.2.3.2	U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol.....	115
6.2.3.3	U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol	119
6.2.3.4	Massenbilanz der sekundären Phasen für das System U_3Si_2 -Al/Lauge 2 in Isopropanol.....	126
6.2.3.5	U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser.....	128
6.2.3.6	U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Wasser	132
6.2.3.7	U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser.....	136

Inhaltsverzeichnis

6.2.3.8	Massenbilanz der sekundären Phasen für das System U_3Si_2 -Al/Lauge 2 in Wasser	138
6.2.4	System UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung	140
6.2.4.1	UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol	141
6.2.4.2	UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol	144
6.2.4.3	UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol	147
6.2.4.4	Massenbilanz der sekundären Phasen für das System UAl_x -Al/Mont Terri-Lösung in Isopropanol.....	150
6.2.5	Zusammenfassung und Diskussion der Autoklavenuntersuchungen.....	151
6.2.5.1	System UAl_x -Al in Lauge 2	154
6.2.5.2	System U_3Si_2 -Al in Lauge 2.....	156
6.2.5.3	System UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung	159
6.3	Substitutioneller Einbau von Europium in die LDH-Struktur	161
6.3.1	Ergebnisse der XRD-Untersuchungen des strukturellen Einbaus von Europium in die LDH-Struktur	161
6.3.2	Diskussion der Ergebnisse des Europiumeinbaus in die LDH-Struktur	171
6.4	Radioaktive Sorptionsversuche an Aluminiumchlorohydratphasen	174
6.4.1	Sorption von ^{152}Eu	174
6.4.2	Sorption mit Selenit.....	179
6.4.3	Zusammenfassung und Diskussion der Sorptionsversuche an Aluminiumchlorohydrat	184
7	Ausblick	187
	Zusammenfassung.....	190
	Summary	192
	Danksagung.....	194
	Literaturverzeichnis.....	196
	Abbildungsverzeichnis	206
	Tabellenverzeichnis.....	211
	Anhang A Europiumeinbau – Originaldiffraktogramme und Rietveld-Plots	214
	Anhang B Solovyov-Diagramme	218
	Anhang C Autoklavenversuche – Originaldiffraktogramme und Rietveld-Plots.....	220
	Anhang D Sorptionsversuche in Lauge 2 – Originaldiffraktogramme	231
	Anhang E Strukturen	233
	Anhang F Rietveldparameter.....	260

Inhaltsverzeichnis

Anhang G Geräte und Chemikalien	319
Anhang H Molmassen	320
Anhang I LDH-Steuerdateien für DIFFaX und BGMN.....	321

1 Einleitung

1.1 Endlagerung radioaktiver Abfälle

„Die Uranspaltung – Diese Tat hat der Erforschung der Materie und des Weltalls neue Wege eröffnet, und die Verwendung der Energie der Atomkerne dem Menschen in die Hand gegeben“, heißt es auf der Gedenktafel in Abbildung 1.1, die hinter Otto Hahn und Fritz Straßmann im ehemaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie (KWI) zu sehen ist, um deren Verdienste bei der Erforschung der Uranspaltung angemessen zu würdigen.



Abb. 1.1: Hahn (links) und Fritz Straßmann im KWI 1959 [HAH 68]

Seit dieser Entdeckung durch Hahn und Straßmann 1938 [HAH 68] und des durch Flüge [FLÜ 39] früh erkannten Potenzials dieser Neutronen generierenden Kernreaktion profitiert unsere Gesellschaft nun schon mehrere Jahrzehnte durch das Betreiben kerntechnischer Anlagen in vielerlei Hinsicht, und dies sowohl durch die Energieerzeugung mittels Leistungsreaktoren zur Stromversorgung von Industrie und Haushalten als auch durch die

nuklear basierte Forschung im medizinischen und materialwissenschaftlichen Bereich. Die friedliche Nutzung der Kernenergie liefert gegenwärtig einen unverzichtbaren Beitrag zur Stabilität und Sicherung der Wirtschaftsstärke und des Lebensstandards von Gemeinwesen und fördert gleichzeitig auch den Fortschritt in Wissenschaft und Technik.

Trotz dieser unbestreitbaren Vorteile: Das Betreiben kerntechnischer Anlagen warf und wirft das nicht zu unterschätzende und weltweit noch nicht gelöste Problem der nuklearen Entsorgung hochradioaktiver Abfälle auf. Die anfallenden radioaktiven Abfälle sind für Lebewesen und Umwelt im höchsten Maße schädlich und stellen bei nicht nachhaltiger Entsorgung bzw. bei unkontrollierter Freisetzung ein hohes, zeitlich weit nachreichendes und somit nicht zu überblickendes Gefährdungspotenzial für Menschen, Tier- und Pflanzenwelt dar.

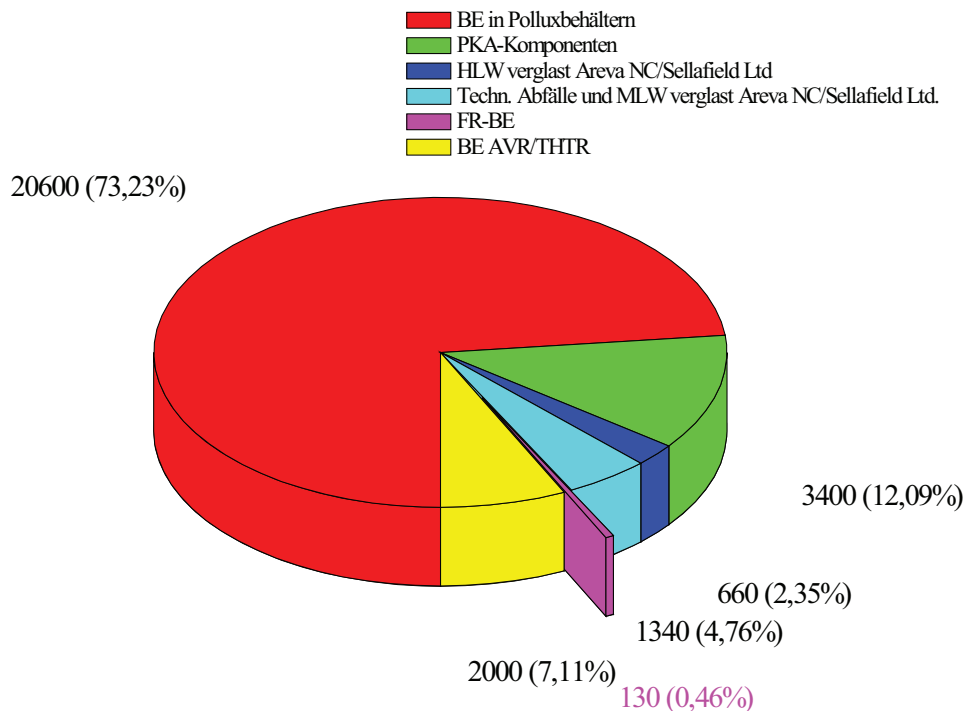


Abb. 1.2: Bis zum Jahr 2040 prognostiziertes Abfallaufkommen in Kubikmetern für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle in Deutschland [BfS 10]

Im Bewusstsein um die Gefährlichkeit der radioaktiven Abfälle müssen und werden nationale Entsorgungskonzepte und -strategien erarbeitet und weiterentwickelt werden, um die von diesen Materialien ausgehende Strahlenexposition auf ein vernünftiges, notwendiges Mindestmaß zu reduzieren (ALARA-Prinzip [ICR 77]). In der Abbildung 1.2 wird dargestellt, welches Abfallaufkommen in den unterschiedlichen Bereichen der Kerntechnik entsteht und

welche der hieraus resultierenden Mengen an hochradioaktiven Materialien bis zum Jahr 2040 zu erwarten sind.

Im Gegensatz zu der in früheren Jahren angedachten Tiefseeentsorgung sehen aktuelle Konzepte zur Beseitigung radioaktiver Abfälle neben Wiederaufarbeitung, Partitioning und Transmutation die direkte Endlagerung hochradioaktiver, stark Wärme entwickelnder Reststoffe [BRA 08] in tiefengeologischen Gesteinsverbänden vor. Vom Grundsatz her sind drei verschiedene geologische Formationen global Gegenstand der Forschung und kommen damit für eine mögliche Einlagerung hochradioaktiver Abfälle mit entsprechender Dosisleistung in Betracht. Die Untersuchung auf Endlagereignung konzentriert sich vor allem auf Gesteinsverbände, die aus Ton- bzw. aus Salzgestein aufgebaut sind oder eine granitische Zusammensetzung aufweisen.

Eine qualitative Entscheidung, welches Wirtsgestein die beste Wahl für die Einlagerung nuklearer Abfälle darstellt, ist generell nicht möglich, da jeder Gesteinstypus Vor- und Nachteile aufweist. Einen kurzen Überblick über diesen Sachverhalt gibt Tabelle 1.1 [BGR 07]. Im Speziellen ist die Auswahl des Wirtsgesteins für die tiefengeologische Entsorgung vor allem aber auch durch die geologischen Gegebenheiten eines Landes vorherbestimmt, da gegenwärtig Lösungen für die Beseitigung des radioaktiven Abfallaufkommens ausschließlich im jeweiligen nationalen Rahmen denkbar sind bzw. sicherheits- und überwachungstechnisch sinnvoll erscheinen. Hierbei kommt nicht nur das potenzielle Vorhandensein des einen oder anderen Gesteinstypus zum Tragen, sondern zusätzlich auch die tektonische Situation: War bzw. ist der Gesteinsverband über lange geologische Zeiträume stabil, und wird er dies auch für die Dauer der sicheren Einlagerung bleiben, sodass die Entstehung von Wegsamkeiten und Migrationspfaden für radioaktive Stoffe aus dem Endlager im einschlusswirksamen Gebirgsbereich mit hinreichender Sicherheit ausgeschlossen werden kann?

Konkret bedeutet dies für die skandinavischen Länder Schweden und Finnland, dass für die tiefengeologische Einlagerung nur granitische Gesteinsverbände als mögliche Endlager für hochradioaktive Reststoffe infrage kommen. In anderen Nationen wie der Schweiz, Belgien und Frankreich wird eine Endlagerung im Tongestein diskutiert und erforscht. Für die Endlagerung von radioaktiven Abfällen aus den kerntechnischen Anlagen der Bundesrepublik Deutschland wird eine endgültige Einlagerung in den Salzformationen des Zechsteins favorisiert.

Tab. 1.1: Qualitätskriterien verschiedener Gesteine hinsichtlich der Eignung auf Endlagertauglichkeit

Eigenschaft	Steinsalz	Ton/Tonstein	Kristallingestein (z. B. Granit)
Temperaturleitfähigkeit	hoch	gering	mittel
Durchlässigkeit	praktisch undurchlässig	sehr gering bis gering	sehr gering (ungeklüftet) bis durchlässig (geklüftet)
Festigkeit	mittel	gering bis mittel	hoch
Verformungsverhalten	viskos (Kriechen)	plastisch bis spröde	spröde
Hohlraumstabilität	Eigenstabilität	Ausbau notwendig	hoch (ungeklüftet) bis gering (stark geklüftet)
In situ-Spannungen	lithostatisch isotrop	anisotrop	anisotrop
Lösungsverhalten	hoch	sehr gering	sehr gering
Sorptionsverhalten	sehr gering	sehr hoch	mittel bis hoch
Temperaturbelastbarkeit	hoch	gering	hoch
Farbskala	günstige Eigenschaft	ungünstige Eigenschaft	mittel

Eine Wiederrückholbarkeit* des eingelagerten Materials nach Beendigung der Nachbetriebsphase, d. h. nach endgültig vollzogenem Schachtverschluss, ist in diesem Endlagerkonzept nicht vorgesehen, da durch technisch aufwendig realisierte Barrieren mögliche Wegsamkeiten unter anderem für Wasser von oben in den abgeteufte Stollen hinab zuverlässig und nachhaltig unterbunden werden müssen. Die (An-)Forderung, die die Politik wie auch die Wissenschaft an die nachhaltige Sicherheit eines tiefeingeologischen Endlagers für hochradioaktive Abfälle stellen, sieht eine sichere Verwahrung von mindestens einer Million Jahre vor. Dieser zeitlich sehr weit gefasste und schwer überblickbare Rahmen ist nicht willkürlich gewählt, sondern beruht auf der Annahme, dass die von dem eingelagerten Abfall ausgehende Radioaktivität nach etwa einer Million Jahre auf einen Wert abgesunken

*Der unbefugte Zutritt wird durch die tiefeingeologische Einlagerung zusätzlich erschwert. Eine oberirdische Lagerung in langzeitbeständigen Bauwerken ist in Analogie zu den ausgeraubten Schatzkammern in Pyramiden und Königsgräbern eher als Nachteil zu sehen.

ist, der dann dem Strahlungsniveau des natürlichen Umfelds, bezogen auf Natururan (U-nat[†], violett), vergleichbar ist. In Abbildung 1.3 [GEC 10] ist dieser Sachverhalt entsprechend verdeutlicht. Auf der Ordinate ist die Aktivität der hochradioaktiven Reststoffe über der Zeitskala in logarithmischer Einteilung aufgetragen.

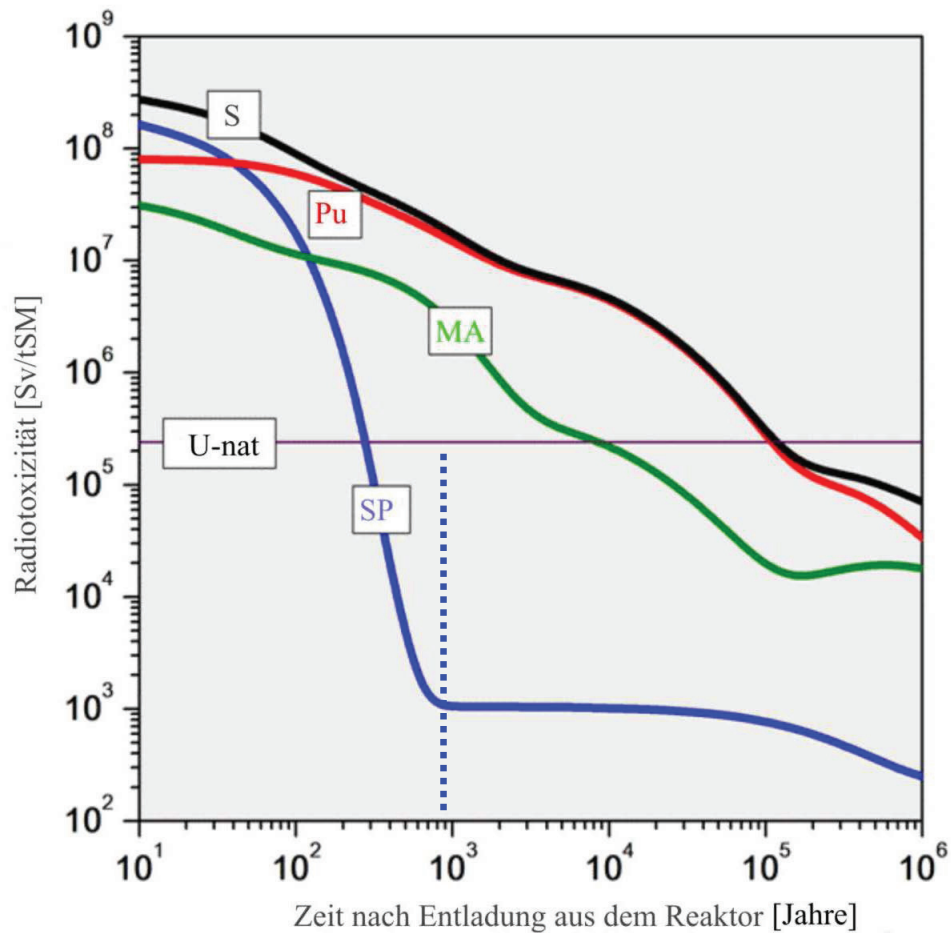


Abb. 1.3: Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs in Abhängigkeit von der Zeit nach der Entladung aus dem Reaktor [GEC 10]

Der in Abbildung 1.3 beispielhaft dargestellte Sachverhalt bezieht sich hierbei auf folgende Kernbrennstoffeigenschaften:

- Anreicherungsgrad: 4,2 Prozent ²³⁵U
- Abbrand: 50 GWd/t*

[†]U-nat: Vergleichswert ist die zur Herstellung von 1 t Brennstoff benötigte Menge Natururan [GEI 04].

*GWd/t = GigawattTage pro Tonne Schwermetall Brennstoff

Durch geeignete Abtrennungsverfahren für Plutonium (Pu, rot) und die minoren Aktiniden (MA, grün) von den kurzlebigen Spaltprodukten (SP, blau) ist der Schwellenwert natürlicher Radioaktivität, bezogen auf U-nat, bereits in weniger als 10^3 Jahren (vgl. Abbildung 1.3) unterschritten. Der Schnittpunkt aus dem konstanten natürlichen Strahlungsniveau und der abnehmenden Gesamtaktivität (S, schwarz) liegt ohne Anwendung der Trennverfahren etwa bei einer Million Jahre. Gegenwärtig und zukünftig zielen Forschungsbemühungen als Alternative zur direkten Endlagerung darauf ab, mittels Partitionierung und Transmutation die Radiotoxizitätsabnahme deutlich, d. h. um mehrere Größenordnungen, zeitlich nach vorn zu setzen. Je kürzer die von der Biosphäre abtrennende Einlagerungsdauer im Hinblick auf den Zielwert des natürlichen Strahlungsniveaus wird, desto zuverlässiger können belastbare Aussagen über die (somit verkürzte) Langzeitsicherheit des Endlagers getroffen werden. Ein Umkehrschluss über die vergangene Kulturgeschichte der Menschheit soll dies verdeutlichen. Vergegenwärtigt man sich die entsprechenden, historisch mit Fakten belegten Erkenntnisse, so liegen früheste bzw. frühe Zeugnisse (Pyramiden) dieser Perioden mehrere Tausend bis Zehntausende Jahre zurück, wohingegen historisches Wissen darüber hinausgehend eher spärlich ist und damit im zunehmenden Maße mit größer werdenden Unsicherheiten behaftet ist. Für die Bestandsgarantie und die Langzeitsicherheit eines Endlagers kann dies bedeuten, dass nachhaltige, belastbare Aussagen für entsprechend weit gefasste, sprich geologische Zeiträume jenseits von Millionen von Jahren kaum möglich bzw. schwerlich aufrecht zu erhalten sind. Bei einer direkten Endlagerung abgebrannter Brennelemente können somit Überlegungen und Bemühungen hinsichtlich der praktischen Anwendung der Transmutation zur Reduzierung der zeitlich lang anhaltenden, von den eingelagerten hochradioaktiven Abfällen ausgehenden Strahlungswirkung hinfällig werden.

Daraus ergibt sich zwangsläufig und im gebotenen Maße die Notwendigkeit, mögliche Unfallszenarien im Endlager durch aufwendige Rechnungen zu simulieren und durch geeignete Experimente zu untersuchen, da geochemische Reaktionen und Prozesse in ferner Zukunft in grundsätzlich gleicher, vorhersehbarer Weise ablaufen werden. Gestützt wird dies durch die in der wissenschaftlichen Forschung unbestrittene Erkenntnis, dass bestimmte thermodynamische Naturgesetzmäßigkeiten ihre Gültigkeit heute wie in der Zukunft haben bzw. haben werden. Der durch Simulation und Experimente abgeleitete Erkenntnisgewinn kann dann ergänzend dazu beitragen, sowohl belastbare Aussagen über bereits vorhandene sicherheitstechnische Vorkehrungen zu treffen als auch zusätzliche wirksame, aus diesem gewonnenen Wissen sich ableitende Sicherheitskonzepte zu entwickeln und umzusetzen, die eine nachhaltige Endlagersicherheit für längere Einlagerungszeiträume deutlich jenseits von

1000 Jahren gewährleistet. Eine einfache schematische Konzeptdarstellung zur Umsetzung einer nachhaltigen Endlagerauslegung wird in Abbildung 1.4 illustriert [ODO 10].

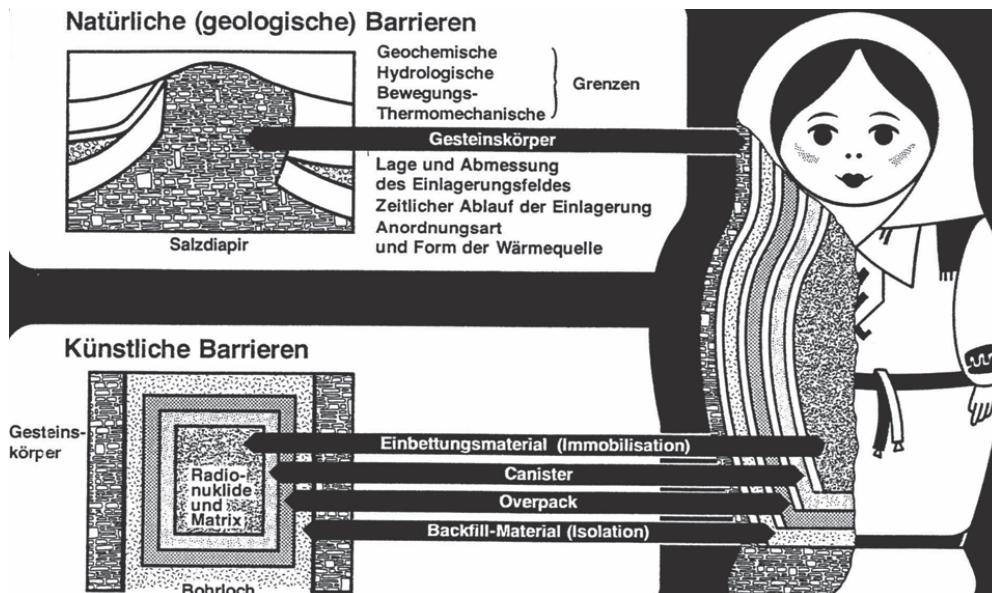


Abb. 1.4: Mehrfachbarrieren-System für die Endlagerung von Abfällen in der Geologie [ODO 10]

Neben den geologischen Barrieren, die dem einschlusswirksamen Gebirgsbereich zuzuordnen sind, werden ergänzend technische Vorkehrungen getroffen, d.h. künstliche Barrieren errichtet. Es kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, dass bei nichtbestimmungsgemäßer Entwicklung des Einlagerungsbereichs es zu einer nachteiligen Beeinflussung wesentlicher Kompartimente eines Endlagers kommen kann. Ein in diesem Zusammenhang zu betrachtendes Szenario ist z. B., dass kurz nach endgültig vollzogenem Schachtverschluss ein Lösungszutritt geologischer Formationswässer erfolgen könnte, die in der Folge zur Korrosion des Abfallgebindes und somit zu einer Mobilisierung des radioaktiven Inventars führen kann [FEI 08]. Andererseits können nach der Zersetzung der Abfallmatrix neugebildete feste sekundäre Phasen dazu beitragen, die Ausbreitung radioaktiver Substanzen bereits im Nahfeld zu verhindern bzw. zu verzögern.

2 Motivation und Zielsetzung

In dem vorangegangenen Kapitel wurde versucht, die Situation der nuklearen Abfallproblematik und mögliche strategische Ansätze für Lösungen aufzuzeigen, die sich aus der Nutzung kerntechnischer Einrichtungen zwangsläufig ergeben.

Bestandteil der hochradioaktiven Abfallströme stellen insbesondere auch Brennelemente aus Forschungsreaktoren dar. Dieser Umstand rechtfertigt und macht es also daher notwendig, dass das Verhalten auch von FR-BE im Endlager für hochradioaktive Abfälle umfassend verstanden werden muss. Aus diesem Grund wurden im Rahmen mehrerer vom Bund geförderter Forschungsprojekte (Förderkennzeichen: 02 E 8654, 02E 9108, 02E 9803, 02E 10357, vgl. Kapitel 3) experimentelle Untersuchungen zum Verhalten von FR-BE in möglichen Endlagern für hochradioaktive Abfälle am Jülicher Institut für nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit IEK-6 durchgeführt. Ein wesentlicher Punkt dieser wichtigen Fragestellungen, mit denen man sich nun schon über längere Zeit als einzige nationale Forschungsinstitution mit entsprechend thematischer Ausrichtung beschäftigt, ist zum einen die Bildung von sekundären Phasen, d.h. von Korrosionsprodukten durch den Angriff aggressiver endlagerrelevanter Formationswässer, und zum anderen die Rückhaltung verschiedener radioaktiver Isotope durch eben diese in situ neugebildeten sekundären Phasen. Ähnlich wirksame mineralische Phasen können auch als Verfüllmaterial in Stollen und Schächte eingebracht werden und können als „neue“ zusätzliche Barrieren die mögliche Migration aus dem einschlusswirksamen Gebirgsbereich verzögern oder gar verhindern (vgl. Abbildung 1.4). Das Potenzial der Rückhaltung der Radionuklide hängt dabei vor allem auch von der Quantität der verschiedenen sekundären Phasen ab.

Die vorliegende Arbeit hat deshalb zum Ziel, die sich im Rahmen von Autoklavversuchen mit unbestrahlten FR-BE (vgl. Kapitel 4) gebildeten festen sekundären Phasen nicht nur qualitativ zu identifizieren, sondern zusätzlich auch zu quantifizieren, da die Rückhaltung von radioaktiven Spezies durch sorptive Prozesse und durch den strukturellen Einbau in das Kristallgitter von der Menge dieser neugebildeten endlagerrelevanten Festphasen abhängt. Als zentrale Methoden kommen hierbei die Röntgenpulverdiffraktometrie und die Rietveldmethode zum Einsatz, da diese analytischen Verfahren im konventionellen Bereich bei vergleichbaren materialwissenschaftlichen, entsorgungsbezogenen Fragestellungen bereits ein weites Anwendungsfeld aufweisen.

Im Detail soll untersucht werden, welche Verbindungen sich qualitativ und quantitativ infolge der Korrosion durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen der geologischen Formationswässer bilden. In diesem Zusammenhang werden daher magnesiumchloridreiche

Salzlösung (Salzlager: Lauge 2 [FAC 98, KIE 01]) sowie Mont Terri-Lösung (Tongestein: Tonporenlösung [PEA 99]) als korrosionswirksame Flüssigkeiten in Betracht gezogen.

Eine weitere Fragestellung, der in dieser Arbeit mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie nachgegangen werden soll, betrifft den quantitativen strukturellen Einbau von Europium als dreiwertiges Actinoidensimulat in endlagerrelevante Schichtstrukturen des LDH-Typs, da diese Verbindungen in den vorherigen Projektphasen bereits als sekundäre Phasen identifiziert wurden.

Zusätzlich soll die Sorption von radioaktivem Europium ($^{152}\text{Eu}^{3+}$) und Selenit ($(^{75}\text{Se}_2\text{O}_3)^{2-}$) in Abhängigkeit von der Zeit an einer ebenfalls endlagerrelevanten sekundären Phase, d.h. an einer Aluminiumchlorohydratverbindung, mit Hilfe der LSC- und Röntgenpulveranalytik erstmalig näher betrachtet werden.

Die in dieser Arbeit behandelten Aspekte zur direkten Endlagerung von FR-BE können dazu beitragen, einen Teil bestehender Wissenslücken hinsichtlich der quantitativen Bildung sekundärer Phasen im Rahmen der tiefengeologischen Entsorgung hochradioaktiver Abfälle zu schließen. Arbeiten, die sich insbesondere mit der Quantifizierung radioaktiver Stoffe und ihrer Korrosionsprodukte mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse beschäftigen, sind leider bisher von überschaubarem Umfang. Unter diesen Gesichtspunkten kann diese Untersuchung bei genereller Betrachtung auch als ein wirksames Hilfsmittel bzw. Werkzeug verstanden werden, um geochemische Prozesse und Umwandlungen anderer radio- sowie generell chemotoxischer Abfälle in tiefengeologischen Endlagern besser zu verstehen. Zumal bei gesicherter Kenntnis um den qualitativ wie quantitativ röntgenographisch ermittelten Phasenbestand, können in der Folge thermodynamische modellhafte Betrachtungen auf einem entsprechend belastbaren experimentellen Datenfundament basieren.

3 Literatur zum Stand von Wissenschaft und Technik

3.1 Brennstoffzusammensetzung

Die Brennstoffzusammensetzung im Forschungsreaktor-Brennelement unterscheidet sich von konventionellen Brennelementen* im Wesentlichen durch einen deutlich erhöhten Anteil von spaltwirksamem ^{235}U in der Brennstoffmatrix [MAT 92]. In Forschungsreaktoren (DIDO, FRJ-2, FRM-II, FRG-I, BER-II) weisen diese Brennelemente eine aus UAl_x bzw. U_3Si_2 bestehende intermetallische Brennstoffmatrix auf. Kernbrennstoffe in Leistungsreaktoren sind im Gegensatz dazu aus einer oxidischen Uranmatrix aus UO_2 aufgebaut, die ihrerseits von Zircaloyhüllrohren umgeben ist.

Um hohe Neutronenflüsse zu erzielen, beträgt der Anreicherungsgrad an ^{235}U bis zu 93 Prozent des gesamten Uraninventars [DIE 77]. Dies ist charakteristisch für den UAl_x -Al-Typ, der daher auch als „High Enriched Uranium“-Brennstoff (HEU) bezeichnet wird. Der ganzzahlige Index x hat typischerweise die Werte 2, 3 oder 4 und macht deutlich, dass im HEU-Brennstoff gleichzeitig mehrere UAl -Verbindungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen die Brennstoffmatrix aufbauen. Das exakte Verhältnis, das die intermetallischen Phasen untereinander aufweisen, ist oftmals vom Hersteller des Kernbrennstoffs abhängig, da je nach Wahl der Ausgangszusammensetzung und der Prozess Temperaturen für die Herstellung unterschiedliche Mengenanteile der UAl_x -Phasen resultieren können.

Die Gleichgewichtsbeziehungen dieser Phasen untereinander bzw. die chemische Zusammensetzung werden durch das Phasensystem in Abbildung 3.1 verdeutlicht [HAN 58]. Die Phasen UAl_2 – sofern aufgrund hoher Reaktivität mit der Aluminiummatrix nach der Brennelementendfertigung noch vorhanden [LEE 09], UAl_3 und $\text{U}_{0,9}\text{Al}_4$ sind vor der Bestrahlung kristallin (siehe auch Anhang E Strukturen, Abb. E 20), wohingegen nach dem Einsatz und der Herausnahme aus dem Reaktor durchgeführte TEM-Untersuchungen† [VAN 2010] an entsprechenden Kernbrennstoffmaterialien (^{235}U -Anreicherung = 90 Prozent) mit einem Abbrand von 21 Prozent zeigten, dass eine vollständige Amorphisierung der ursprünglich kristallinen Phasen stattgefunden hat.

*„Konventionell“ meint Brennstoff aus Leistungsreaktoren zur kommerziellen Erzeugung von Energie.

†TEM = Transmissionselektronenmikroskopie

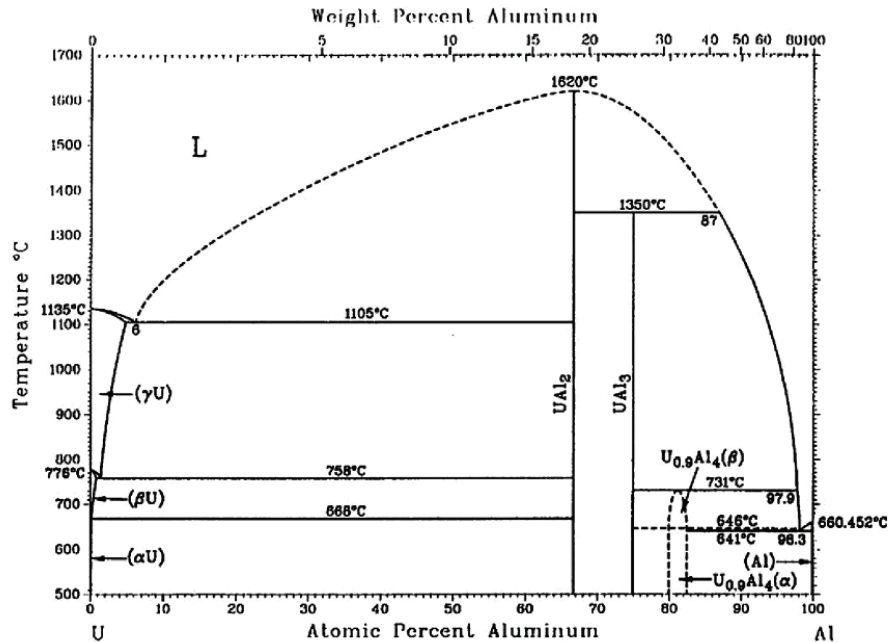


Abb. 3.1: Binäres Phasensystem Uran-Aluminium nach [HAN 58]

Dieser Brennstoff (engl. „Fuel Meat“), bestehend aus UAl_x -Legierungen und Aluminium, ist hierbei zwischen zwei Aluminiumplatten sandwichartig eingelagert und bei erhöhter Temperatur entsprechend der nachfolgenden Abbildung 3.2 verfestigt bzw. verpresst worden.

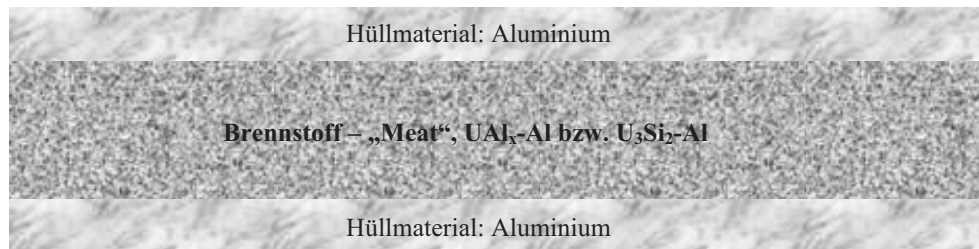
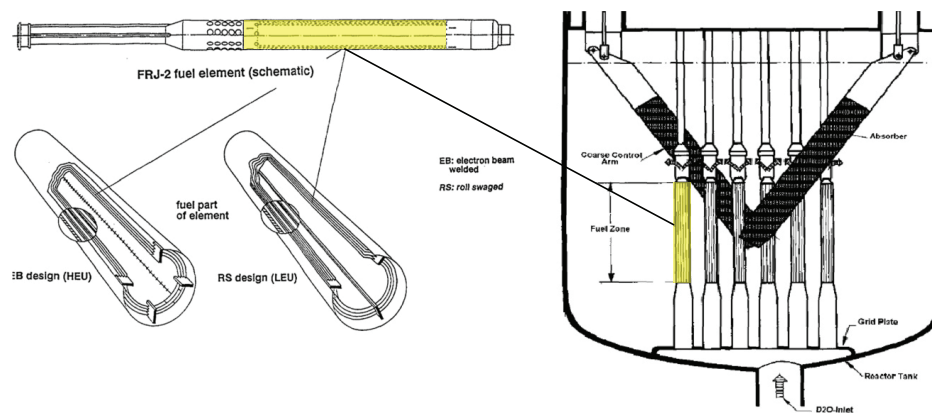


Abb. 3.2: Schematischer Brennelementquerschnitt von FR-BE

Da die Brennstoffmatrix im Allgemeinen ein Mehrphasengemisch, bestehend aus Brennstoff und inaktiven Aluminium, aufweist, wird dieser BE-Typ auch als Dispersionsbrennstoff bezeichnet. In nachfolgender Abbildung 3.3 [DAM 02] sind die komplette Brennelementeinheit sowie ihre Betriebs- bzw. Einbausituation im DIDO*-Forschungsreaktor schematisch dargestellt.

*DIDO – seit 2006 in der Nachbetriebsphase befindlich und im Rückbau begriffen – war ein mit schwerem Wasser moderierter und gekühlter Forschungsreaktor. Schreibt man „D₂O“, ergibt sich die Reaktorbezeichnung DIDO.



a) FR-Brennelementeinheit schematisch

b) FR-BE im DIDO

Abb. 3.3: Aufbau und Einsatz von FR-BE im Forschungsreaktor nach [DAM 02]

Diese konstruktive Auslegung lässt sich generell auch auf die zweite Brennelementvariante, den Uransilizidtypus, übertragen. Der wesentliche Unterschied zu dem Uraluminidbrennstoff liegt in der chemischen Zusammensetzung der Brennstoffmatrix, die aus einer in Aluminium dispergierten U_3Si_2 -Legierung besteht. Dieser Typ, wie er im FRM-II gegenwärtig zum Einsatz kommt, weist eine ebenfalls sehr hohe ^{235}U -Anreicherung* von mehr als 90 Prozent auf. Für die Korrosionsexperimente in dieser Arbeit wurden jedoch FR-BE-Proben von gering angereicherten U_3Si_2 -Al verwendet. Die Gleichgewichtsbeziehungen dieser Phasen untereinander bzw. die chemische Zusammensetzung werden durch das Phasensystem in Abbildung 3.4 verdeutlicht [MAS 90]. Der Uransilizidbrennstoff, der in dieser Arbeit für die Korrosionsexperimente verwendet wurde, weist die Zusammensetzung U_3Si_2 auf. Im Phasendiagramm bezieht sich der Urananteil dieser Verbindung auf 60 Atomprozent. Bestrahlungsversuche von [LEE 08] zeigten, dass sich zwischen der Uransilizidmatrix und der Aluminiumumhüllung eine Reaktionszone mit der Zusammensetzung $U(Al,Si)_{4,6}$ ausbildete. Dieser Sachverhalt ist im ternären System U-Al-Si in Abbildung 3.5 dargestellt.

*Im Regelfall weist dieser Brennstoff eine ^{235}U -Anreicherung von ca. 20 Prozent auf. Die Herstellung und der Einsatz dieses Brennstoffs in Forschungsreaktoren begründen sich mit Abschaffung des HEU-Typs, da dieser aufgrund seines hohen Anreicherungsgrades an ^{235}U gegen Richtlinien des NPT-Vertrags [NRC 86, NPT 70] verstößt.

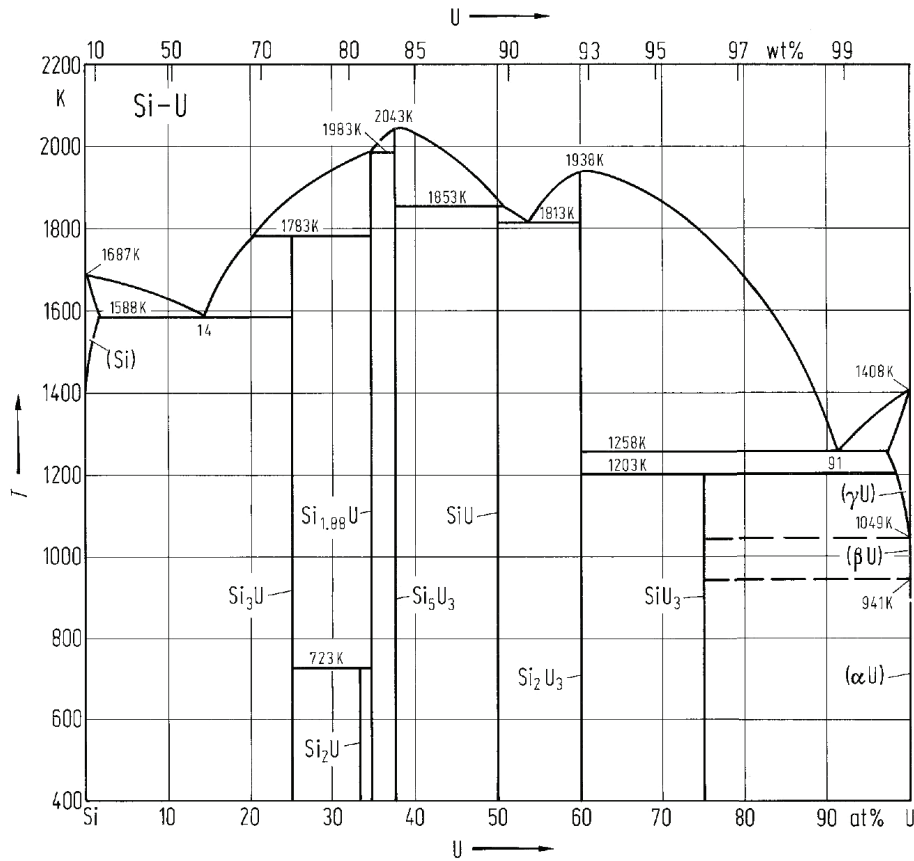


Abb. 3.4: Phasensystem Uran-Silizium nach [MAS 90]

Eine im Rahmen der Qualitätssicherung durchgeführte Rietveldanalyse [KNI 10] für Uransilizidbrennelemente ergab für das Verhältnis von U_3Si_2 zu USi einen Wert von ca. 9:1. Die Aluminiumhülle, die für beide FR-BE-Typen Verwendung findet, gewährleistet während des Einsatzes im Reaktor die strukturelle Integrität des Brennelements und verhindert zudem einen Übertritt radioaktiver Stoffe aus der Brennstoffmatrix in das Kühlmedium. Kernphysikalisch begründet sich die Verwendung von Aluminium als Legierungskomponente durch seinen für diese Zwecke geringen Neutroneneinfangquerschnitt [SEA 92].

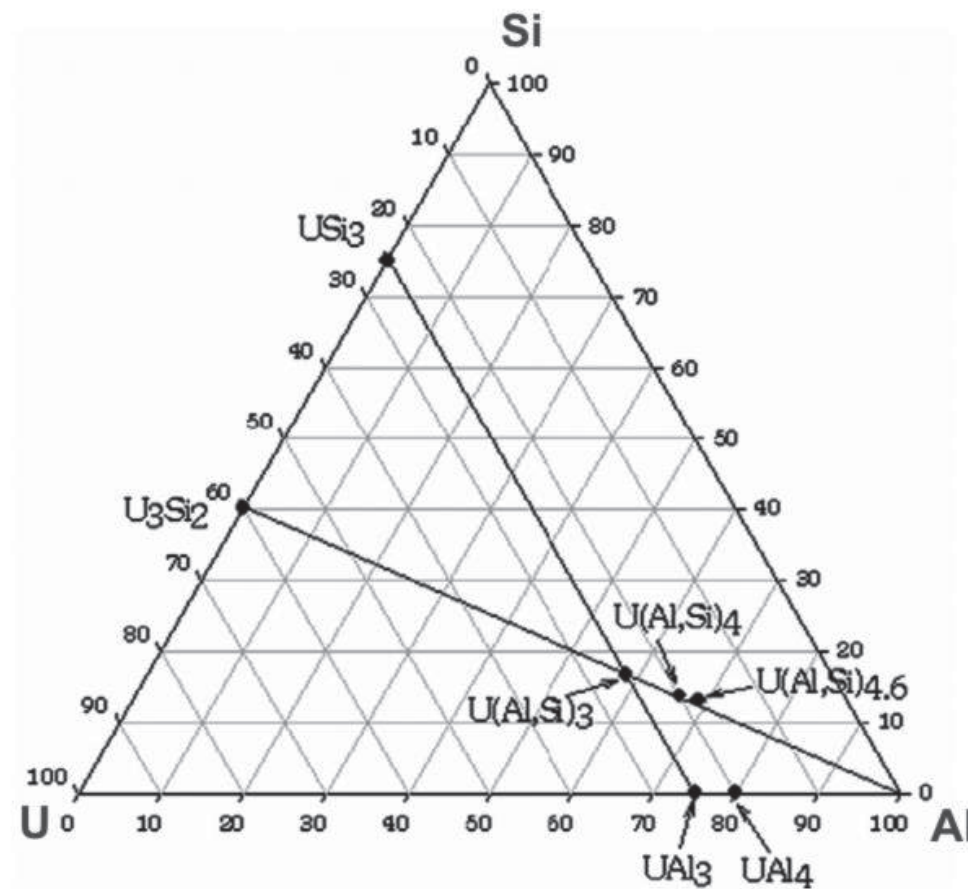


Abb. 3.5: Phasenbeziehung im System Uran-Aluminium-Silizium – Lage der Verbindung $U(Al,Si)_{4,6}$ [LEE 08]

3.2 Korrosion von UO_2 -Brennstoff aus Leistungsreaktoren

Das Korrosionsverhalten abgebrannter Kernbrennelemente ist für deren spätere Verbringung in Endlager für hochradioaktive Abfälle von entscheidender Bedeutung, da durch Angriff aggressiver Lösungen eine Freisetzung radioaktiver Spaltprodukte erfolgen kann. In der Folge resultiert durch mögliche advektive und/oder diffusive Transportprozesse auf dem Lösungspfad eine Gefährdung für die Umwelt außerhalb des einschlusswirksamen Gebirgsbereichs [FEI 08].

Wissenschaftliche Untersuchungen zur Brennstoffkorrosion konzentrierten sich bislang, begründet durch das quantitativ umfangreichere Abfallaufkommen (vgl. Kapitel 1, Abbildung 1.2), auf abgebrannte, direkt endzulagernde Brennelemente aus Leistungsreaktoren sowie auf deren verglaste hochradioaktive Brennstoffabfalllösungen nach der Abtrennung von Uran und Plutonium.

Untersuchungen von Forsyth [FOR 88] an abgebrannten UO_2 -Brennelementen zur Bestimmung verschiedener Einflussparameter auf die BE-Korrosion unter Endlagerbedingungen zeigten keine Veränderung in künstlichem Grundwasser bei Zugabe von Bentonit* hinsichtlich der Urankonzentration bzw. der Korrosionsgeschwindigkeit des Brennstoffs.

Wronkiewicz [WRO 92] untersuchte die Korrosion von unbestrahlten UO_2 unter Bedingungen, wie sie im möglichen US-amerikanischen Endlager Yucca Mountain zu erwarten sind. Während der viereinhalbjährigen Versuchsdauer konnten dehydrierter wie hydrierter Schöpit, Soddyit, Eisenoxide, Uranophan, Boltwoodit sowie Sklodowskit nachgewiesen werden. Lediglich fünf Prozent des freigesetzten Urans gingen in Lösung oder fanden sich in feinsten Suspensionspartikeln.

Das Verhalten von UO_2 aus abgebrannten Brennelementen ist stark milieugeprägt. Unter oxidierenden Bedingungen wird die Bildung des Uranylkations begünstigt, das mit vielen organischen und anorganischen Anionen lösliche Komplexe bildet, sodass hieraus eine beschleunigte Auflösung von UO_2 resultiert. Die Fällung erfolgt über die Bildung einer Vielzahl von Uranylsilikaten, -phosphaten sowie -oxidhydraten. Unter reduzierenden Bedingungen bildet sich Coffinit als silikatische Mineralphase [EWI 03].

In Auslaugversuchen [QUI 07] mit bentonitisch-granitischen Grundwasser unter anaeroben Bedingungen an abgebrannten UO_2 bildet sich bei nicht vorhandenen ionisierenden Strahlungsfeldern Natriumuranat und Schöpit, Letzterer nur in Abwesenheit von Eisen. Mit Eisen ist dann auch Calciumnatriumuranat zu beobachten.

Im Rahmen elektrochemischer Untersuchungen [ALE 08] zur Korrosion von UO_2 in Abhängigkeit vom α -Strahlungsniveau konnte die Bildung sekundärer Phasen (evtl. Studtit) beobachtet werden.

Die Untersuchung der Wechselwirkungen bei 25 °C und 60 °C zwischen synthetischem UO_2 , Miniaturstahlgebinden und im möglichen Endlager Yucca Mountain zu erwartenden Formationswässern zeigte die Mineralneubildungen von Maghemit, Goethit, Lepidokrokit, Hämatit, Siderit sowie Greenrust, die auf die korrosive Zersetzung des Eisens zurückzuführen sind. UO_2 wurde hingegen nicht merklich alteriert [FER 09a, FER 09b].

Bei der Auslaugung von UC_2 in Gegenwart von magnesiumchloridreichen Lösungen (Lauge 2) und Tonporenwässern (Mont Terri-Typ) bei 90 °C konnten einerseits die neugebildeten Phasen Metaschöpit sowie Uraninit und andererseits Halit, Schöpit,

*Bentonite sind Verwitterungsprodukte vulkanischer Aschen, die reich an Montmorillonit sind [MAT 96].

Metaschöpit, Uranylcarbonathydrat in der Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 0,16\text{CO}_2 \cdot 1,91\text{H}_2\text{O}$ sowie die Uranoxide UO_3 und Uraninit mittels Röntgenbeugung beobachtet werden [SUT 09].

In einer aktuellen Arbeit [GRE 11] wurden Ablagerungen, die sich infolge der Korrosion von Magnoxbrennelementen* in Lagerbecken der kerntechnischen Anlage Sellafield bildeten, unter anderem mit dem REM analysiert. Als neugebildete Mineralphasen konnten hierbei Brucit, Hydrotalkit und Magnesiumhydroxycarbonate identifiziert werden.

3.3 Korrosion von Glasmatrizes für radioaktive Abfallstoffe

Die Charakterisierung des R7T7[§]-Modellglases nach Angriff magnesiumchloridreicher Lösung bei 190 °C und 200 °C zeigte an der Reaktionszone die Bildung von Hydrotalkit, Chlorit, Saponit, Powellit, Baryt und Cerianitmischkristallen. 95 Prozent des freigesetzten Urans wurde in der Reaktionszone gebunden [ABD 97].

Vergleichbare Untersuchungen am SON68-Glas[†] (inaktives R7T7-Glas) bei 200 °C in gesättigter Wasserdampfatosphäre führten zu Analcim, Gyrolit, Tobermorit, Apatit, Weeksit und Smektit als sekundäre Mineralneubildungen auf der Glasoberfläche. Zudem wurde eine zirkoniumoxidreiche amorphe Silikatphase beobachtet [GON 98].

In einer Arbeit von Zimmer [ZIM 03] wurden bei statischen und dynamischen Korrosionsexperimenten an GP-WAKI-Glas[‡] unter Angriff aggressiver natriumchlorid- und magnesiumchloridreicher Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen von 20 ° bis 190 °C Sulfate (Baryt), Silikat- und Molybdatverbindungen als Mineralneubildungen beobachtet. Bei Betrachtung der Korrosionsprodukte des Eisens (Behältermaterial) wurden Goethit, Akaganeit, Lepidokrokit, Magnetit, Hämatit sowie $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0,25\text{FeOOH}$ nachgewiesen.

Bei statischen und dynamischen Glaskorrosionsexperimenten [MAT 03] an LAWBP1-Glas[#] im Temperaturbereich von 90 °C bis 160 °C wurden die Zeolite P [$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], Analcim, Cancrinit sowie Phillipsit als Umwandlungsprodukte nachgewiesen.

In einer Literaturstudie [LUC 04] wird berichtet, dass im Rahmen der Wechselwirkung zwischen HAW-Glas und Boom-Ton[♦] bei 90 °C sekundäre Phasen nur schwer nachweisbar sind, da in einer kompakten Tonmatrix der für ausgedehntes Mineralwachstum notwendige Kristallisationsraum nicht ausreichend groß ist.

*Magnox: Magnesium non oxidizing – Magnesiumlegierung als Hüllmaterial für Brennstäbe

[§]R7T7 verweist auf den Standort der Vergasungseinrichtungen R7 und T7 in LaHague

[†]SON 68: Abkürzung für SON 68 18 17 L1C

[‡]GP WAKI verweist auf das Glasprodukt Typ I der Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe

[#]LAWBP1: Glasmatrix für radioaktive Abfälle der Lagerbecken der Hanfordeinrichtungen

[♦]Tonformation in Belgien für Endlager

Die Korrosionsuntersuchungen an GP-WAK1-Glas als Simulat für hochradioaktiven Abfall unter Angriff künstlicher, im Labor hergestellter Tonporenlösung bei 323 K und 363 K führten zur Bildung der sekundären Phasen Powellit, Baryt, Calcit, Anhydrit sowie toniger Magnesium-Calcium-Eisensilikate [BOS 09].

3.4 Korrosion von Forschungsreaktor-Brennelementen

Die Korrosion von Forschungsreaktor-Brennelementen ist nicht nur eine Fragestellung, die im Bezug auf deren direkte Endlagerung in geeigneten tiefeingeologischen Formationen zu sehen ist, sondern auch auf deren Unterwasserbeckenlagerung unter Berücksichtigung von Aspekten der Zwischenlagerung sowie des Einsatzes im Reaktor.

3.4.1 Korrosion von FR-BE im Reaktoreinsatz

Die Bildung von Böhmit und Bayerit auf der eisen-nickellegierten Aluminiumhülle von U_3Si_2 -Brennstoff konnte im BR-2-Reaktor bei Testbestrahlungen beobachtet werden [LEE 08]. Die maximale Oberflächentemperatur der Aluminiumumhüllung wurde hierbei mit 120 °C bis 140 °C rechnerisch abgeschätzt.

3.4.2 Korrosion von FR-BE in Zwischenlagerbecken

Im Rahmen des RERTR-Programms* werden hoch angereicherte HEU-FR-BE in Lagerbecken der Savannah River Site bis zur endgültigen Entsorgung zwischengelagert. Die Herkunft der abgebrannten Brennelemente ist nationalen wie internationalen Ursprungs. Die Möglichkeit zur Rückführung in die USA von hoch angereicherten ^{235}U -Brennstoffen aus US-amerikanischer Produktion ist noch bis 2019 gegeben [WAD 07, MES 07].

Um einer Kontamination der Einrichtungen und des Bedienpersonals vor Ort entgegenzuwirken und auf ein akzeptables Mindestmaß zu reduzieren, besteht die Notwendigkeit, die Becken zur Zwischenlagerung der abgebrannten Brennelemente in geeigneter Weise zu überwachen [SIN 07] – Beobachtungen zeigen hierbei: Die die Brennstoffmatrix umgebende Aluminiumhülle weist eine Böhmitschicht auf, die sich vor oder während des Einsatzes in Gegenwart von Wasser im Reaktor als Passivierung auf der Aluminiumoberfläche niederschlägt, um somit einen guten Schutz gegen korrosiven Angriff auszubilden. Infolge von Lochfraß, Risskorrosion, galvanischen Prozessen (Lokalelementbildung) und genereller Korrosion wird der korrosive Schutz der Passivierungsschicht jedoch zerstört.

*Reduced Enrichment for Research and Test Reactors

In einer früheren Arbeit [LUN 94] wurde an FR-BE, die im ATR[‡] am INEL[†] zum Einsatz kamen, beobachtet, dass sich in Kontakt mit Wasser zunächst Schichten von Pseudoböhmit und Bayerit auf der Aluminiumoberfläche bildeten. Letzterer wird während des Betriebs unter dem Einfluss des zirkulierenden und strömenden Kühlmittels abgelöst. Weitere Parameter, die zur Auflösung der Aluminiumhülle beitragen, sind pH-Wert, Temperatur und die Auflösungsrate der Hydroxidschicht. Neben der Ausdünnung verursacht der einsetzende Lochfraß bei ausreichendem Fortschritt zusätzlich die Auflösung der Brennstoffmatrix und somit die Freisetzung des radioaktiven Inventars in den Kühlmittelkreislauf. Diese Form der Materialzersetzung erfolgte erkennbar parallel in Strömungsrichtung des Kühlmittels.

In verschiedenen Lagerbecken für abgebrannte Brennelemente der US-Einrichtungen in Savannah River und in Hanford konnten unterschiedliche Qualitäten fortschreitender Korrosion beobachtet werden, die in direktem Zusammenhang mit der Wasserqualität des jeweiligen Beckens stehen [HOW 96]. Die Passivierungsschicht, bestehend aus Aluminiumhydroxiden, zersetzte sich durch den Einfluss von Chlorid, das einer Repassivierung entgegenwirkt und somit die weitere Auflösung begünstigt. Ein mikrobieller Einfluss auf die Korrosion konnte im Rahmen eines initiierten internationalen Überwachungsprogramms im RBOF*-Lagerbecken der SRS[†]-Einrichtung jedoch nicht beobachtet werden [HOW 98, IAE 03].

Eine zusätzliche Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit von Uranmetall wird durch den Einfluss radioaktiver Strahlung hervorgerufen, da Gitterbausteine aufgrund von Kollisionen mit hochenergetischen Teilchen aus ihrer ursprünglichen Position herausgeschlagen werden und nun ein höheres energetisches Potenzial aufweisen. Hiervon wird die meiste Energie zwar umgehend in Form von Wärme dissipiert, jedoch führt der nach wie vor geringfügig höhere Energiegehalt zu einer erhöhten chemischen Reaktivität. In Gegenwart von Wasser kann es zusätzlich noch zur Ausbildung von Uranmetallhydriden an den Korngrenzen kommen, die ihrerseits die Korrosion aufgrund großer spezifischer Oberfläche begünstigen. Die Zunahme der Oberflächenrauigkeit fördert ebenfalls die Korrosion, da eine erhöhte Anzahl exponierter Gitterbausteine an der Oberfläche eine veränderte Aktivierungsenergie aufweisen [COO 98].

Da die korrosive Zersetzung aluminiumbasierter Kernbrennstoffe durchaus von weitreichender, will heißen internationaler Relevanz ist, wurde von der IAEA im Nachgang

[‡]ATR = Advanced Test Reactor

[†]INEL = Idaho National Engineering Laboratory

*RBOF = Receiving Basin for Off Site Fuel

[†]SRS = Savannah River Site

zu dem bereits in den SRS-Anlagen angelaufenen Überwachungsprogramm zur Brennstoffkorrosion in Zwischenlagerbecken ein koordiniertes Forschungsprojekt – CRP[‡] – aus der Taufe gehoben.

Eine in Berichten [IAE 03, IAE 06] niedergelegte Zusammenschau der bisher gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der korrosiven Schädigung aluminiumbasierter Kernbrennstoffe identifiziert folgende korrosionsbegünstigende Prozesse:

- hohe Wasserleitfähigkeit (100–200 $\mu\text{S}/\text{cm}$)
- hohe Konzentration an aggressiven Verunreinigungen (z.B. Chloride)
- Ablagerung kathodisch wirksamer Partikel auf Aluminiumoberflächen (z. B. Eisen)
- eisen-, chlorid- und andere ionenhaltige Ablagerungen mit mehr als der zehnfachen Lösungskonzentration im Wasser der Lagerbecken
- Lokalelementbildung zwischen unterschiedlichen Metallen: Aluminium/Uran, /Eisen etc.
- Schädigungen der Passivierungs- und Schutzschichten
- ungenügende Wasserzirkulation.

Weiterführend sei an dieser Stelle auch auf [RAM 08, IAE 09, LAM 07] verwiesen.

3.4.3 Korrosion von FR-BE unter Endlagerbedingungen

Die Korrosion von Uraluminium bei 200 °C in gesättigter Wasserdampfatosphäre bildet eine Passivierungsschicht aus Böhmit [LAM 98], zeigt aber Abhängigkeiten von dem im Brennelement vorliegenden Uran/Aluminium-Verhältnis. Proben mit 10 Prozent Urananteil zeigten während der Versuchsdauer von 1500 Stunden eine höhere Korrosionsresistenz als diejenige mit 18 Prozent Urananteil.

Da Dispersionsbrennstoffe des $\text{UAl}_x\text{-Al}$ -Typs bis zu 80 Prozent Aluminium aufweisen, ist deren Korrosion in Wasser durch den hohen Aluminiumanteil der Metalllegierung bestimmt, und es bildet sich bei Temperaturen über 80°C Böhmit [HIL 00].

Bei Korrosionsexperimenten an Uraluminiumbrennstoff mit Aluminiumumhüllung in ungesättigter Wasserdampfatosphäre bei 90 °C konnte nach 48 Tagen Versuchsdauer die Bildung von Uraninit und Schöpit sowie Böhmit nachgewiesen werden [GOL 00].

Die Korrosion an metallischem Uran, das als Brennstoff für den N-Reaktor* Verwendung findet, wurde in Gegenwart von deionisiertem Wasser, Einzelsalzlösung und dem geologischen, NaHCO_3 - sowie SiO_2 -reichen Formationswasser EJ-13, das typisch für das

[‡]CRP = Coordinated Research Project

*Der Reaktor in Hanford USA wurde zur zivilen Strom- und Plutoniumproduktion für Kernwaffenzwecke eingesetzt.

Endlager in Yucca Mountain ist, untersucht [FOR 02]. Die Experimente wurden bei 90 °C für die Dauer von mindestens fünf Monaten durchgeführt. Es bildeten sich sphärische UO_2 -Partikel mit einer Größe von 1 bis 10 nm, die sich ihrerseits in kolloidalen Aggregaten von 100 bis 200 nm Durchmesser agglomerierten. Weitere Kolloide wie uranhaltige Smektiten, nadelige Uransilikate sowie uran- und siliziumhaltige Partikel mit rundlicher, aber auch tafeliger Ausprägung wurden ebenso beobachtet.

Weitere Versuche mit EJ-13-Lösung an UAl_x -Brennstoffen bei 90 °C [KAM 02] führten zur Bildung von einer alumosilikatischen Gelschicht auf der Brennstoffoberfläche. Als uranhaltige Phasen konnten dehydrierter Schöpit, Uraninit und Bequelerit beobachtet werden. Aluminium wurde hierbei in Form von hydratisierten Oxyhydroxidverbindungen gebunden.

In vergleichbaren Korrosionsversuchen [ADA 02], die nach der ASTM-Norm C1431-99 durchgeführt wurden, konnte neben Uranyl- und Alumosilikaten auch Greenrust beobachtet werden.

In weiteren Experimenten [KAM 03] mit EJ-13-Lösung bei 90 °C wurde während der Korrosion von UAl_x -Brennstoff beobachtet, dass Aluminium oxidiert und eine Hydrogelschicht ausbildet. Deren Auflösung und die neuerliche Wiederausfällung führen zur Bildung von Alumosilikathydrogelen. Uran wird ebenfalls oxidiert und bildet Uranyloxyhydroxide. Die gebildeten Kolloide sind silikatischer und alumosilikatischer Natur. Die Bildung von Kolloiden wurde in einer Arbeit [KAM 05a] an bestrahlten und unbestrahlten Uranmetallbrennstoffen untersucht. Die Brennstoffe wurden hierbei in dem modifizierten J-13 Quellwasser für die Dauer von 125 Tagen bei 90 °C korrodiert. Die beobachtbaren Kolloide bestanden aus UO_2 sowie aus nickelreichen montmorillonitartigen Smektiten. Untergeordnet waren auch noch Eisen- und Chromoxide sowie Calciumcarbonatkolloide vorhanden.

In vergleichbaren Experimenten [KAM 05b] an aluminiumbasierten Kernbrennstoffen konnten Kolloide charakterisiert werden, die von ihrem Silizium- und Aluminiumgehalt typisch für Smektiten und Aluminiumhydroxide sind.

Erste nationale Erkenntnisse zur Korrosion von FR-BE unter Angriff lösungswirksamer geologischer Formationswässer stützen sich auf Erkenntnisse von Fachinger [FAC 98]. In dieser Arbeit wurde das Korrosionsverhalten von verschiedenen Al-Werkstoffen und -legierungen untersucht. In Ergänzung wurden bestrahlte und unbestrahlte Brennelemente verschiedenen endlagerrelevanten Salzlösungen ausgesetzt.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen dabei die Korrosionsgeschwindigkeit für Aluminiumwerkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur, von der Magnesium- sowie von

der Eisenkonzentration auf. Weiter wurden Versuche durchgeführt, um die Unterschiede gegenüber granitischen Formationswässern zu untersuchen. Es zeigte sich, dass die Korrosionsraten in diesem Medium deutlich niedriger sind als unter Salzlaugenangriff.

Als sekundäre Phasen bei der Aluminiumkorrosion unter aeroben Bedingungen wurden die Verbindungen* $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ neben amorphen Anteilen beobachtet.

Einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeiten stellte die Untersuchung der Radionuklidfreisetzung aus bestrahlten FR-BE dar. Es zeigte sich hierbei, dass die größten Freisetzungsraten in den magnesiumchloridhaltigen Lösungen 1 und 2 in Gegenwart von Gusseisen zu beobachten waren. Die entstandenen Korrosionsprodukte wurden nach ihrer Bildung zusätzlich verschiedenen Auslaugmedien ausgesetzt, um die Remobilisierbarkeit der gebundenen Radionuklide zu untersuchen. Eine wesentliche hierzu getroffene Schlussfolgerung lautet, dass eine Remobilisierung des radioaktiven Inventars, insbesondere von ^{137}Cs und ^{90}Sr , nicht auszuschließen ist.

Korrosionsexperimente weiterer sich thematisch daran anschließender Projekte (vgl. Kapitel 1.2) mit verschiedenen endlagerrelevanten Lösungen (magnesium- und natriumchloridreiche sowie granitische Zusammensetzung), mit Eisenzusätzen verschiedener Wertigkeit (Fe^0 , Fe^{2+}) und unterschiedlichen Oberflächen/Volumen-Verhältnissen wurden bei 90 °C unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Die höchsten Korrosionsraten wurden in Gegenwart magnesiumchloridreicher Lösung mit Eisenzusätzen beobachtet. Für die unbestrahlten $\text{UAl}_x\text{-Al}$ -Brennelemente wurden höhere Korrosionsraten gemessen als für das aus Aluminium bestehende Hüllmaterial. Die Hauptelemente der neugebildeten sekundären Phasen sind Magnesium und Aluminium. Gelöstes Aluminium und Uran sind quantitativ in den sekundären Phasen enthalten. Die Korrosionsprodukte bestehen hauptsächlich aus Bischofit und aus Mg-Al-Hydrotalkit. In magnesiumchloridreicher Lösung erfolgt ein Austausch des Carbonats durch Chlorid in der LDH-Zwischenschicht [MAZ 03a, MAZ 03b, MAZ 03c, BRÜ 07].

Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens von Actinoiden und Lanthaniden unter Endlagerbedingungen an bestrahlten FR-BE zeigten, dass die Aktinoide Uran, Plutonium und Americium sowie Europium als Vertreter der Lanthaniden in den festen sekundären Phasen der Korrosionsprodukte immobilisiert werden [CUR 10, CUR 11a].

*Mineralnamen wurden für die Verbindungen in [FAC 98] nicht angegeben.

3.5 „Layered Double Hydroxides – LDH“ als sekundäre Phasen

In der sich an [FAC 98] anschließenden Arbeit [BRÜ 03, MAZ 03c] wurde das Korrosionsverhalten von Aluminium und von Proben unbestrahlter Brennelemente genauer untersucht. In diesem Rahmen konnten nun erstmalig verschiedene kristalline Phasen röntgenographisch nachgewiesen werden. Es handelt sich hierbei um verschiedene Calcium-Magnesium, Magnesium- und Eisenchloridhydrate sowie um LDH*-Phasen. Bei letzteren handelt es sich um Schichtstrukturen, die eine Vielzahl von Ionen strukturell einbauen bzw. sorptiv binden können, d.h. die radioaktive ionische Spezies bei der Korrosion des aluminium- und eisenhaltigen Abfallgebundes in situ bei der Bildung durch strukturellen Einbau oder mittels Sorption fixieren können. In Abbildung 3.6 ist die LDH-Struktur idealisiert als 3:1-Typ (Mg:Al = 3:1) dargestellt.

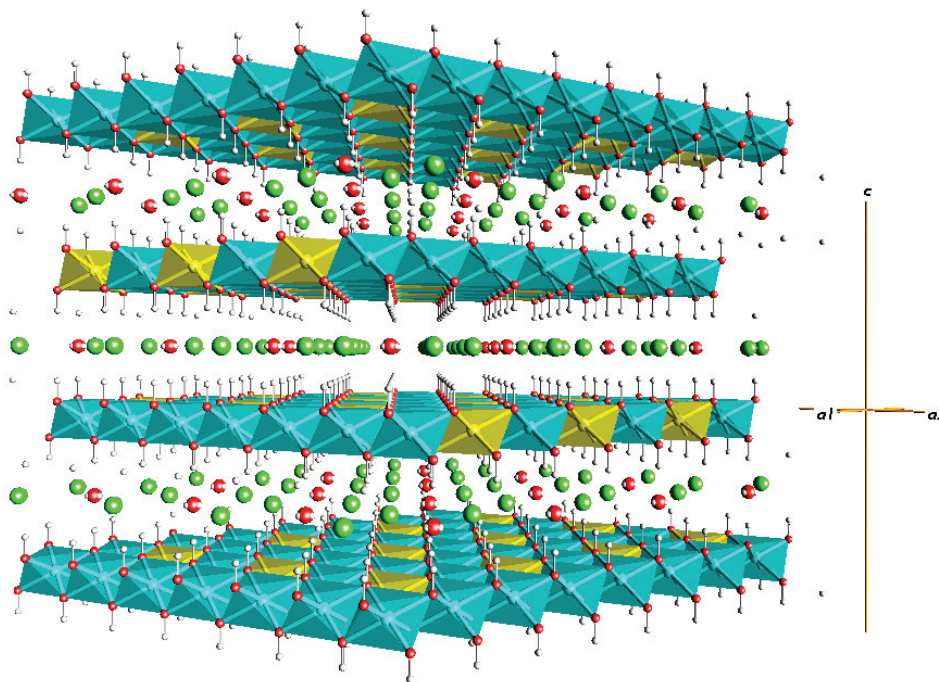


Abb. 3.6: Idealisierte Darstellung der LDH-Schichtstruktur – 3:1-Typ

Das charakteristische strukturelle Merkmal ist einerseits die aus Hydroxidionen aufgebaute Oktaederschicht, die im Zentrum der Oktaeder (gelbe und türkisfarbene Baugruppen in Abbildung 3.6) hinsichtlich Chemismus und Ladung unterschiedliche Kationen aufnehmen

*LDH = Layered Double Hydroxide

können, und andererseits die Zwischenschicht, die u. a. Wasser, verschiedene anionische Moleküle (auch in Kombination mit Kationen) einbauen kann. Ein Überblick über die vielfältigen strukturellen und chemischen Eigenschaften findet sich in einer Vielzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen und dedizierten Monographien [ALL 69, BEL 96, ARA 96, RIV 01, CON 95, EVA 06].

Die Eigenschaft der hohen chemischen Variabilität und das geologische Auftreten in den endlagerrelevanten geologischen Schichten [SCH 95] des norddeutschen Zechsteins machen diese Verbindung für die Immobilisierung von Radionukliden in der praktischen Anwendung auch als mögliches Verfüllmaterial im Endlager äußerst attraktiv. Im Rahmen weiterer Arbeiten [CUR 06, CUR 07, STU 07, UFE 08, CUR 09, HAN 09] wurden LDH-Synthesen durchgeführt, um den strukturellen Einbau verschiedener Ionen mit unterschiedlichen Ladungen in das Kristallgitter zu untersuchen. Die Oktaederschichten, die generell Magnesium und Aluminium aufweisen, wurden mit inaktiven Kationen der Elemente Zirkonium, Samarium und Europium substituiert. Die verwendeten Kationen sollen hierbei die verschiedenen Ionenradien und –ladungen radioaktiver Isotope simulieren. Der „Seltene Erden“-Gehalt bei den Spaltprodukten im Kernbrennstoff nach seinem Einsatz im Reaktor beträgt ca. 30 Prozent. Gleichzeitig kann durch die große chemische Ähnlichkeit der „Seltene Erden“ mit den Aktiniden, besonders der Oxidationsstufe 3+, das Verhalten dieser Aktiniden simuliert werden. Die Aktiniden sind aufgrund ihrer langen Halbwertszeit die verantwortlichen Nuklide für die Langzeitradiotoxizität. Um den Endlagerbedingungen gerecht zu werden, wurden die Synthesen unter CO₂-freien Bedingungen durchgeführt.

Die erfolgreich durchgeführten LDH-Synthesen zeigten, dass die Produkte im Diffraktogramm eine durch Stapelfehlordnung [BOO 93a, BOO93b] verursachte anisotrope Reflexverbreiterung aufweisen. Letztere ergibt sich durch die willkürliche Stapelfolge zweier LDH-Strukturtypen (3R und 2H), die im Anhang E „Strukturen“ in den Abbildungen E17 und E20 dargestellt sind.

Der trigonale 3R-Typ weist als a-Parameter ca. 3 Å und als c-Parameter ca. 22,5 Å auf. Letzterer ergibt sich durch die Stapelfolge ABC, d. h. erst die vierte (z = 1) Schicht ist wieder deckungsgleich mit der Ausgangsschicht (z = 0). Die Stapelfolge für diesen 3R/3R-Übergang ergibt sich aus einem horizontalen Versatz von 1/3 und 2/3 in a₁- und a₂-Richtung zur jeweils darüberliegenden Schicht. Das im Anhang E dargestellte Strukturmodell (Abbildung E17) weist hierbei Wasser und Carbonatmoleküle in der Zwischenschicht auf. Die in Form eines Sechserings akkumulierten Sauerstoffatome repräsentieren in dieser Darstellung lediglich

mögliche Atomlagen der Carbonat- bzw. der Wassersauerstoffe mit der Besetzungsdichte 1/6. Die gemeinsame Atomposition für den Kohlen- und Wasserstoff ergibt sich entsprechend. Der 2H-Typ zeigt im Gegensatz zum 3R-Typ keinen ebenen Versatz um einen definierten Vektorbetrag. Dieser strukturelle Übergang des Typs 2H/2H von der unteren zur darüberliegenden Schicht ergibt sich durch eine Spiegelung an der Zwischenschicht. Dies zeigt sich an der Position der Magnesiumkationen in der Zwischenschicht. Diese sind nicht wie beim 3R-Typ exakt in der Mitte des Oktaeders positioniert, sondern um einen kleinen Betrag ($\Delta z = 0,016$) aus dem Zentrum heraus in c-Richtung verschoben. Dieser Verschiebungsbetrag zeigt in der direkt darüberliegenden Schicht in die entgegengesetzte Richtung. Lediglich eine Spiegelung als Symmetrieoperation lässt diesen Übergang zu. Magnesium und Aluminium weisen somit unterschiedliche Atompositionen auf und liegen in dieser Verbindung im Mg:Al-Verhältnis 2:1 vor. Das dazugehörige Symmetriegerüst ist hexagonal, wobei die kristallgraphischen Achsen a_1 und a_2 um 30° gegenüber dem 3R-Typ verdreht sind und nun eine Länge von ca. $5,3 \text{ \AA}$ aufweisen. Gleichzeitig verkürzt sich die c-Achse um $2/3$ auf ca. $15,2 \text{ \AA}$, da nun eine Stapelfolge AB vorliegt. Die Abbildung E20 in Anhang E „Strukturen“ verdeutlicht diesen Sachverhalt.

Sonderformen von LDH-Verbindungen stellen die sogenannten AFm-Phasen ($A = \text{Al}_2\text{O}_3$, $F = \text{Fe}_2\text{O}_3$, $m = \text{Monosulfat}$) dar [REN 99] – ohne Eisen auch als Hydrocalumit bezeichnet [ROU 02]. Eine weitere geläufige Bezeichnung für diese Verbindung ist auch Friedel'sches Salz. Dieser Verbindungstyp bildet sich auch bei der Hydratation von Zement mit Wasser. Strukturell stellt sich der wesentliche Unterschied zu den LDH-Phasen wie folgt dar:

Auf der Position der kleineren Mg(II)-kationen ($r_{\text{Sh}}^* = 0,86 \text{ \AA}$) erfolgt ein vollständiger Ersatz durch Ca(II)-Kationen ($r_{\text{Sh}} = 1,14 \text{ \AA}$). Dieser Austausch bewirkt erstens eine Verzerrung der ursprünglichen oktaedrischen Umgebung vor allem parallel zur Schichtanordnung, zweitens die Anhebung des Calciums aus der zentralen Oktaederposition in Richtung der Zwischenschicht und drittens die Absenkung eines Wassermoleküls der Zwischenschicht in Richtung des Calciums, sodass dieses hierdurch nun siebenfach koordiniert wird. Eine Darstellung des strukturellen Sachverhalts ist im Anhang E „Strukturen“ in den Abbildungen E9, E10 und E16 wiedergegeben.

* r_{Sh} = Shannonradius [SHA 76]

4 Experimente

Die im Folgenden beschriebenen experimentellen Untersuchungen wurden in den Labors der Chemiezellen des Instituts für nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit* des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

4.1 Korrosionsexperimente mit unbestrahlten UAl_x -Al- und U_3Si_2 -Al-Proben

Alle experimentellen Arbeiten wurden unter einer Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Korrosionsuntersuchungen an FR-BE wurden dabei in Glasautoklaven unter anaeroben Versuchsbedingungen bei 90 °C durchgeführt. Vorgelegt wurden jeweils 400 ml an endlagerrelevanten Formationswässern. Hierfür wurden eine magnesiumchloridreiche Lösung (Lauge 2) und ein Tonporenwasser (Mont Terri-Typ) verwendet. Die genauen Zusammensetzungen sind den Tabellen 4.1 und 4.2 zu entnehmen.

Tab. 4.1: Magnesiumchloridreiche Lauge 2 nach [FAC 98, KIE 01]

	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂	CaSO ₄
c [mol/1000 mol H ₂ O]	1,49	0,40	97,21	5,68	0,01
c [g/l]	1,57	0,54	166,61	11,42	0,03

Tab. 4.2: Mont Terri-Tonporenlösung nach [PEA 99]

	NaCl	KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	CaCl ₂ ·2H ₂ O	SrCl ₂ ·6H ₂ O	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃
c [g/l]	12,38	0,12	3,436	3,788	0,134	2,00	0,05

Es ist geplant die Brennelemente in Gussbehälter (Typ Pollux) in die Endlager einzubringen und als „verlorene“ Abschirmung dort zu belassen. Sollte dieses Endlagerkonzept geändert werden, so ist dies bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Um den Korrosionsvorgang unter anaeroben Versuchsbedingungen von Stahl- und/oder Gusseisenbehältern für die Abfallgebinde mit stark wärmeentwickelnden Abfällen zu simulieren, wurde den Lösungen noch zweiwertiges Eisen in Form von 10 g Eisen(II)chloridhexahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zugegeben. Nach dem Lösen des Eisensalzes unter stetigem Durchperlen mit Argon wurden die Brennstoffproben zugesetzt.

Die charakteristischen Kennwerte der unbestrahlten Brennstoffproben sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben.

*Ehemals Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik (ISR)

Tab. 4.3: Charakteristische Kenngrößen der FR-BE-Plättchen

FR-BE-Typ	Abmessung [mm ³]	Gesamtmasse [g]	Al [g]	Si [g]	U-Gesamt [g]	Anteil ²³⁵ U [%]	Lösung
UAl _x -Al	20x18x1,5	2,00	1,88	-	0,12	90	Lauge 2/ MT
U ₃ Si ₂ -Al	40,2x20x1,4	4,40	2,30*	0,255	1,44	21	Lauge 2

Anschließend wurden die Glasautoklaven für die Dauer des Korrosionsversuchs endgültig verschlossen und in den Trockenschrank bei 90 °C gestellt (siehe Abbildung 4.1)

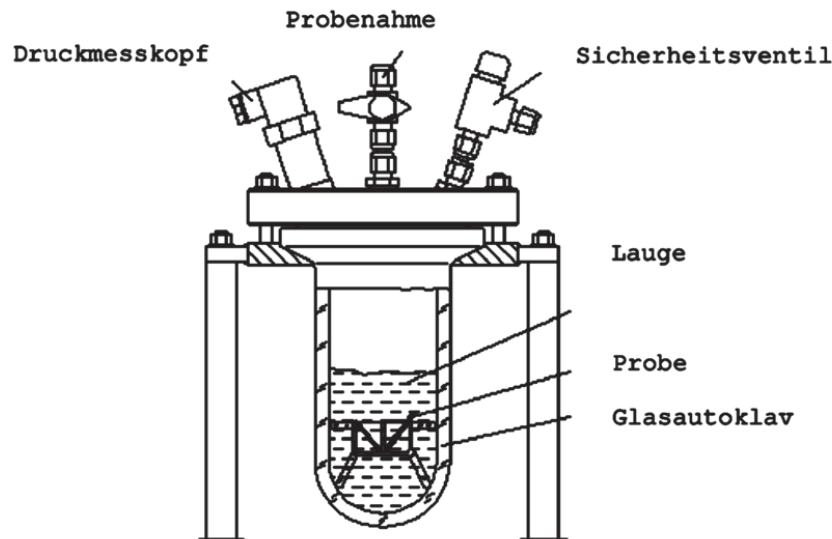


Abb. 4.1: Glasautoklav schematisch

Während der Versuchsphase wurden Gas- und Flüssigkeitsproben genommen. Das Ende der Korrosionsversuche konnte anhand der Wasserstoffentwicklung festgestellt werden. In Lauge 2 war das Versuchsende bereits nach 150 Tagen erreicht, wohingegen in Mont Terri-Lösung erst nach 370 Tagen keine nennenswerte Wasserstoffentwicklung zu beobachten war. Eine ausführliche Beschreibung des experimentellen Aufbaus ist in [CUR 10] detailliert wiedergegeben.

*Masse von Aluminium in der BE-Umhüllung (AlFeNi-Legierung mit ca. 96 Prozent Aluminiumanteil [LEE 08]) nicht berücksichtigt



Abb. 4.2: Versuchsaufbau zur Korrosion unbestrahlter FR-BE in Glasautoklaven

4.2 Aufbereitung der festen und flüssigen Bestandteile der Korrosionsversuche

Die zu trennenden sekundären Phasen sind aufgrund von Korrosionsprozessen in der endlagerrelevanten Lauge 2 bzw. in Mont Terri-Lösung entstanden. Im ersten Schritt wurden die Korrosionsmedien (Lauge 2 und Mont Terri-Lösung) analysiert, um den Gehalt an gelösten Elementen zu bestimmen. Dann wurden die sekundären Phasen in vier Fraktionen aufgeteilt. Die erste Fraktion wurde zur Bilanzierung der im Feststoff enthaltenen Elemente herangezogen. Für die übrigen drei Fraktionen wurden unterschiedliche Lösungsmedien – Aceton, Wasser und Isopropanol – verwendet, um eventuell davon abhängende Einflüsse auf die sekundären Phasen nach Autoklaventnahme zu untersuchen. Genaue Erkenntnisse liegen hierzu noch nicht vor.

Die zweite Fraktion wurde in einem Dialyseschlauch überführt und in Wasser dialysiert. Dabei gehen die wasserlöslichen Bestandteile in Lösung, die unlöslichen Bestandteile wurden in Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 63 \mu\text{m}$ und $> 63 \mu\text{m}$ aufgeteilt. Die dritte Fraktion wurde mit Aceton versetzt, mehrfach zentrifugiert und immer wieder mit frischem Aceton versetzt, um die Salzlauge vollständig zu entfernen. Der verbleibende Rückstand wurde analysiert. Die vierte Fraktion wurde nach Zentrifugation mit Isopropanol versetzt, mehrfach zentrifugiert

und mehrfach mit Isopropanol versetzt, um die Lauge zu entfernen. Im Anschluss erfolgt eine Korngrößenseparierung in die Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 63 \mu\text{m}$ und $> 63 \mu\text{m}$. Diese Klassifizierung wurde durchgeführt, da bereits während des Versuchs im Autoklaven eine Aufteilung in Grob- und Feinpartikel visuell zu beobachten war, die eventuell auf unterschiedliche chemische Zusammensetzungen rückschließen lassen. Eine ausführliche Beschreibung der Aufarbeitung der sekundären Phasen sowie deren Fraktionierung in verschiedene Korngrößen sind in [CUR 10] gegeben.

Zur Korngrößenfraktionierung nach der Atterbergmethode* müssen unter anderen charakteristische Kenngrößen wie Korndurchmesser und -dichten der einzelnen Phasen bekannt sein. Alle Partikel, die eine Korngröße $> 63 \mu\text{m}$ aufweisen, wurden daher im ersten Schritt abgesiebt. Die Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ wurde anschließend durch Anwendung der Sedimentationsmethode nach Atterberg in die Fraktionen $2 - 63 \mu\text{m}$ und $< 2 \mu\text{m}$ aufgetrennt. Dabei erfolgt die Abtrennung der einzelnen Korngrößen gravitativ.

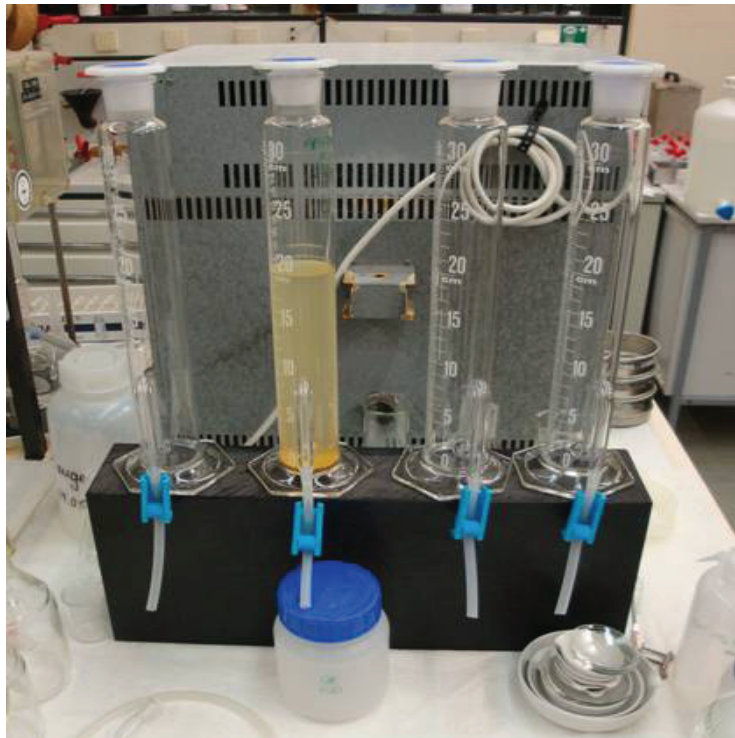


Abb. 4.3: Atterbergzylinder mit trüben Feststoffsuspensionen

*Die Atterbergmethode ist ein auf dem Stokes'schen Gesetz basierendes Standardverfahren zur Klassifizierung von Tonmineralen.

Die Sinkgeschwindigkeit der Partikel wird hierbei auch von der temperaturabhängigen Viskosität des Sedimentationsmediums bestimmt. Abbildung 4.2 zeigt hierbei den Versuchsaufbau zur Korngrößenseparierung mittels Sedimentation in Atterbergzylindern.

4.3 Synthese europiumsubstituierter LDH

Die Synthesen wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Die hierfür verwendeten Lösungen wurden ausgekocht und während der Abkühlphase mit Argon durchperlt, um Kohlendioxid auszutreiben und um den neuerlichen Zutritt zu verhindern.

Alle für die Synthese verwendeten Salze wurden in 250 ml Wasser gelöst. Vorgelegt wurden 0,3 mol $\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 0,1 mol $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, um ein Mg/Al-Verhältnis von 3:1 in der LDH-Struktur zu gewährleisten. Um einen Einbau von Europium von 5, 10, 12,5 und 20 Molprozent, bezogen auf die vorgelegte Aluminiummenge, zu erzielen, musste die entsprechende Menge an $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in dem Maße reduziert werden, wie der Synthese im Gegenzug $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hinzugegeben wurde. 250 ml vorgelegtes Wasser wurde auf 70 °C erwärmt und mit 2 molarer Natronlauge auf pH 10 eingestellt. Unter stetigem Rühren und konstantem pH-Wert wurde die Salzlösung tropfenweise zur basischen Lösung hinzugegeben. Die Alterung des gebildeten Niederschlags erfolgte anschließend für 24 Stunden bei 90 °C. Im Anschluss wurde filtriert und aufgeschlämmt. Die anschließende Dialyse im Suspensionsschlauch wurde für drei Tage bei 60 °C durchgeführt, um mitgefällte Chloride zu entfernen. Nach abschließender Filtration und Trocknung im Exsikkator wurde die Probe der XRD-Analytik zugeführt (vgl. Kapitel 5.2.5). Eine detaillierte umfassende Beschreibung des Synthesewegs ist in [CUR 10] gegeben.

4.4 Sorptionsversuche mit Europium und Selenit an Aluminiumchlorohydrat

Unter einer Argonschutzgasatmosphäre wurde unter statischen Versuchsbedingungen das Sorptionsverhalten von Europium und Selenit* untersucht. Die Versuche wurden mit den Isotopen $^{152}\text{Eu}^{3+}$, als Vertreter kationischer Spezies, sowie mit dem Selenitanion ($^{75}\text{Se}_2\text{O}_3$)²⁻ durchgeführt. Verwendet wurden hierbei trägerfreie Isotopenlösungen.

Hierzu wurden in einem Schlenkgefäß mit Argonatmosphäre magnesiumchloridreiche Lösung (Lauge 2) mit 0,1 g Lesukit bzw. 0,1 g SimaFloc LS[†] versetzt. Anschließend wurden 100 µl einer EuCl_3 -Standardlösung mit bekannter Aktivität (2428 Bq/10 ml) bzw. einer Selenit-

*Mit Selenit ist $\text{Se}_2\text{O}_3^{2-}$ und nicht die Mineralvarietät des Gipses gemeint.

[†]SimaFloc LS ist ein technisches Produkt der Firma Silbermann und weist die gleiche chemische Zusammensetzung wie Lesukit auf: $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Standardlösung mit bekannter Aktivität (1713 Bq/10 ml) hinzupipettiert. Die Sorptionszeiten betrugen für ^{152}Eu 24 und 192 Stunden, für $(^{75}\text{Se}_2\text{O}_3)^{2-}$ 24 und 177 Stunden.

Für SimaFloc LS wurde nach 24, 48 und 72 Stunden Standzeit der Feststoff von der Lösung durch Zentrifugieren getrennt. Im Anschluss wurde die so gewonnene Lösung über einen 450 nm Filter abfiltriert und mittels LSC[†]-Analytik die β -Aktivitäten von ^{152}Eu und ^{75}Se bestimmt. Hierbei wurden 0,5 ml des Filtrats mit 1,5 ml Wasser verdünnt und mit 18 ml des LSC-Cocktails Hionic Fluor der Firma Packard^{*} versetzt. Der Feststoffrückstand wurde mehrmals mit Isopropanol versetzt, aufgeschüttelt, zentrifugiert und nach der Trocknung unter Argonatmosphäre der XRD-Analytik zugeführt. Geringe Mengen des getrockneten Filtrerrückstands wurden dabei auf einem untergrundfreien Siliziumeinkristallprobenträger präpariert und mit Kaptonfolie abgedeckt, um eine Kontamination der Messeinrichtung zu vermeiden.

Um mögliche Wandabsorptionseffekte der Gefäßwand zu berücksichtigen, die zu einer möglichen Reduzierung der beaufschlagten Aktivität führen, wurden Blindversuche unter identischen Versuchsbedingungen durchgeführt.

[†]LSC = Liquid Scintillation Counting

^{*}Hionic Fluor wird jetzt von Perkin-Elmer vertrieben und basiert chemisch auf Pseudocumol.

5 Analytische Methodik

5.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

5.1.1 Grundlagen

Das Ziel dieser Arbeit bestand neben den experimentellen Untersuchungen im Wesentlichen darin, diejenigen Phasen, die nach Ablauf eines Korrosionsexperiments aus dem Autoklavsystem gewonnen werden konnten, erstens zu identifizieren und zweitens zu quantifizieren. Der Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. XRD = X-Ray Diffraction) kommt demzufolge als Analysemethode eine zentrale Bedeutung zu. Die Grundlagen dieser Anwendung werden in der Folge detailliert erläutert.

In Abbildung 5.1 [MAS 07] sind schematisch Gitterebenen einer kristallinen Struktur dargestellt, an denen Wellenzüge bekannter Wellenlänge gestreut werden. Diese werden im Detektor registriert, wenn es zur positiven Interferenz kommt. Gegeben ist dieser Fall dann, wenn der Gangunterschied zwischen der oberen und der darunterliegenden Gitterebene ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist.

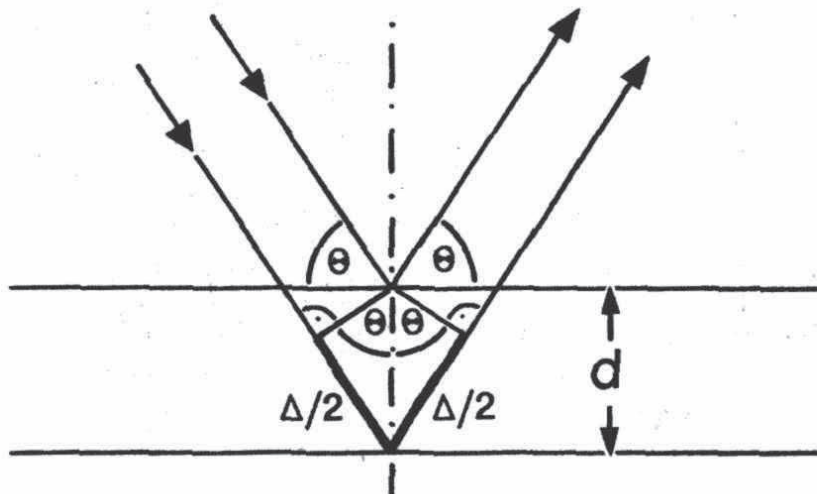


Abb. 5.1: Beugung an den Gitterebenen eines Kristalls [MAS 07]

Die physikalische Gesetzmäßigkeit für die Anwendung dieser Methode ist durch die Bragg'sche Gleichung (Gleichung 5.1) gegeben [BRA 13]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Gl. 5.1}$$

mit

- n = Beugungsordnung (ganzzahlig),
- λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenröhre (hier: Kupfer [HÖL 97]),
- d = Netzebenenabstand der Gitterebenen im Kristall und
- θ = Beugungswinkel der einfallenden und ausfallenden Photonen an den Gitterebenen

Dabei beschreibt die Größe λ die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenröhre, n die ganzzahlige Beugungsordnung und 2θ den Beugungswinkel, unter dem die eingestrahnten Wellenzüge an den Gitterebenen des Kristalls gebeugt werden.

Während der Messung eines kristallinen Vielphasengemisches werden in Abhängigkeit von dem Beugungswinkel 2θ Intensitäten registriert, die sich bestimmten Phasen meistens eindeutig zuordnen lassen. Die Identifizierung erfolgte hierbei unter Verwendung der PDF*-2-Pulverdatenbank. Das Messprinzip ist schematisch in Abbildung 5.2 dargestellt [ALL 03].

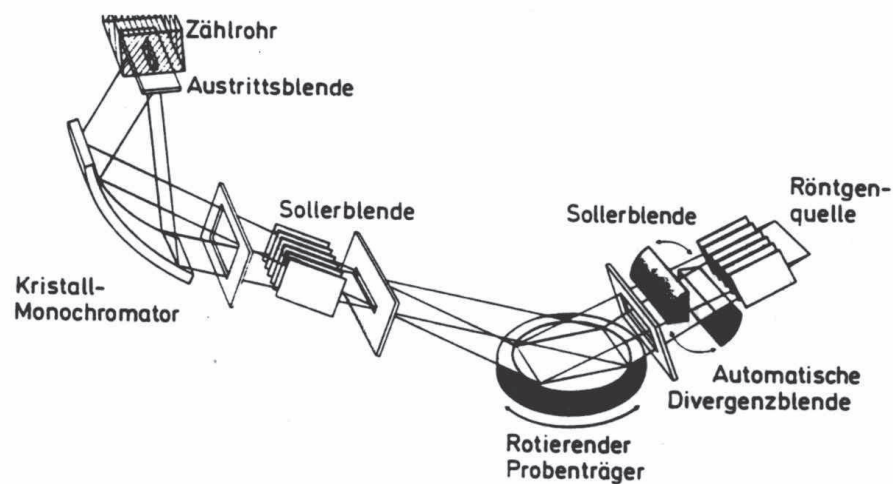


Abb. 5.2: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Pulverdiffraktometer [ALL 03]

Die generierte Röntgenstrahlung definierter Wellenlänge verlässt die Röhre durch ein Berylliumfenster und wird, bevor sie die Probe bestrahlt, über automatische Streu- und

*PDF = Powder Diffraction File; Vertrieb durch das International Centre for Diffraction Data ICDD

Sollerblenden primär-, d.h. röhrenseitig kollimiert, um in erster Linie eine Probenüberstrahlung in äquatorialer und axialer Richtung bestmöglich zu vermeiden. Die Verwendung von Sollerblenden bewirkt zusätzlich eine Reduktion der Reflexasymmetrie, d. h. der Reflexbreite, insbesondere bei kleinen 2θ -Winkeln, jedoch unter Intensitätseinbußen.

5.1.2 Detektoren von Röntgenstrahlung

Für die röntgenographische Analytik wurde ein Pulverdiffraktometer des Typs D8 Advance von Bruker-AXS verwendet. Während des Messbetriebs wird die abgebeugte Kupferstrahlung, bevor sie im Detektor registriert wird, zusätzlich über sekundär-, d.h. detektorseitige Soller- und automatische Divergenzblenden kollimiert. Die sekundären Sollerblenden tragen in diesem Fall auf Kosten einer weiter reduzierten Intensität zu einer besseren Reflexauflösung bei. Je nach Fragestellung gibt es die Möglichkeit, die Messungen entweder mit oder ohne sekundärseitige Sollerblenden durchzuführen.

Detektorseitig besteht optional die Möglichkeit, zwei Typen von Detektoren einzusetzen. Es handelt sich hierbei um einen konventionellen 0-dimensionalen NaI-Szintillationspunktdetektor, dem, wie oben bereits erläutert, ein automatisches Divergenzblendensystem, optionale Sollerblenden und ein Graphitmonochromator vorgeschaltet sind. Letzterer dient zur Beseitigung bzw. Unterdrückung störender Streustrahlung. Hierbei handelt es sich um Fluoreszenz- und $\text{Cu-K}\beta$ -Strahlung. Die Messgeometrie wird durch Abbildung 5.2 schematisch wiedergegeben.

Der zweite Detektortyp, der im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kam, ist der eindimensionale VÅntec-Flächendetektor der Firma Bruker-AXS. Der Vorteil dieses Detektors besteht vor allem in der hohen Messgeschwindigkeit, die ungefähr zwei Größenordnungen über derjenigen des oben beschriebenen Punktdetektors liegt. Diese Eigenschaft erklärt sich durch die zeitgleiche Intensitätsregistrierung über einen größeren 2θ -Winkelbereich. Schematisch ist der Sachverhalt in Abbildung 5.3 dargestellt [ALL 03]. Dabei beschreibt die Größe a den 2θ -Bereich, der gleichzeitig pro Messschritt erfasst wird. Der Einsatz dieses Detektors eignet sich besonders für Proben, die unter gegebenen Umweltbedingungen instabil sind und deren Umwandlungen sich während der Messungen mitverfolgen lassen. Generell kommt man durch Verwendung dieses Detektortyps im Vergleich zu den herkömmlichen Punktdetektoren bei gleicher Messzeit schneller zu qualitativen Ergebnissen, da selbst bei Präparaten mit geringen Anteilen kristalliner Substanzen ein gegenüber herkömmlichen Punktdetektoren (NaJ-Szintillationszähler) deutlich

verbessertes Signal/Rauschen-Verhältnis deren qualitative Beobachtung und somit deren Nachweis ermöglicht.

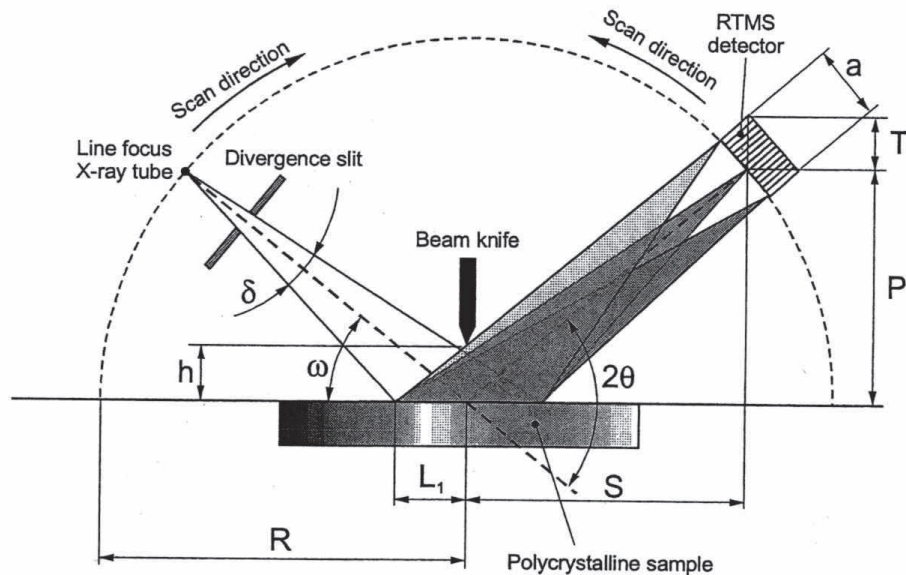


Abb. 5.3: Schematische Darstellung der Funktionsweise des eindimensionalen Liniendetektors* [ALL 03]

Grund hierfür ist die oben beschriebene zeitlich parallel erfasste Intensität über bis zu 11° für 2θ pro Schritt. In dieser Arbeit wurde jedoch mit der Standardeinstellung von 3° gemessen. Im Vergleich zu einem Punktdetektor mit $0,02^\circ$ pro Schritt ergibt sich hierbei theoretisch ein Zuwachs der registrierten Intensität um das 150-fache.

Die hohe Geschwindigkeit geht jedoch auf Kosten der spektralen Reinheit, d.h. die Cu- K_β -Linie ist ebenso sichtbar wie die „Nickelkante“, die durch die Verwendung eines entsprechenden K_β -Filters (Nickelblech) bei Substanzen hoher Kristallinität, d. h. bei geringen Halbwertsbreiten aufweisenden, gut aufgelösten Reflexen auftritt. Ein automatisches Blendensystem ist für den VÅntecdetektor nicht vorhanden, da der vorgewählte 2θ -Bereich (hier 3°) zur parallelen Intensitätserfassung über den abzufahrenden Messbereich neben elektronischen Voreinstellungen auch an entsprechende statische, d.h. durch Schrauben fixierte Blendenöffnungen gebunden ist. Die sekundärseitige Verwendung von Sollerblenden

*RTMS = Real Time Multiple Strip-Detektor. Das gezeigte Schema ist aber auch für den VÅntecdetektor (Microgaptechnologie) gültig.

ist aber auch hier optional möglich und hat die gleichen Effekte, wie sie bei einem Punktdetektor auch beobachtbar und bereits beschrieben sind.

5.1.3 Aufbau der Klimakammer

Für die Messungen der Korrosionsprodukte unter kontrollierten Umwelt- bzw. Umgebungsbedingungen wurde der Klimakammeraufsatz HOT HUMIDITY der Firma MRI* verwendet. Dieser Aufsatz ermöglicht es, unter Luftabschluss die Proben unter Inertgas, d.h. unter Stickstoffatmosphäre, zu röntgen. Es war wichtig, die gewonnenen und unter Argon gelagerten Proben der Korrosionsversuche während der Messungen den Einflüssen von Sauerstoff und Kohlendioxid weitestgehend zu entziehen. Diese Bedingungen sind in einem Endlager mit der Annahme der Nichtwiederrückholbarkeit des eingelagerten radioaktiven Abfalls und des entgeltigen Schachtverschlusses zu erwarten. Abbildung 5.4 zeigt die in das Pulverdiffraktometer eingebaute Klimakammer.



Abb. 5.4: Klimakammer (geschlossen), im D8-Pulverdiffraktometer eingebaut

*MRI = Materials Research Instruments

Die Stickstoffeinleitung erfolgt rückwandig über zwei Bohrungen für Schlauchzuführungen der Klimakammer und wird über einen elektrischen Gasdurchflussregler gesteuert.

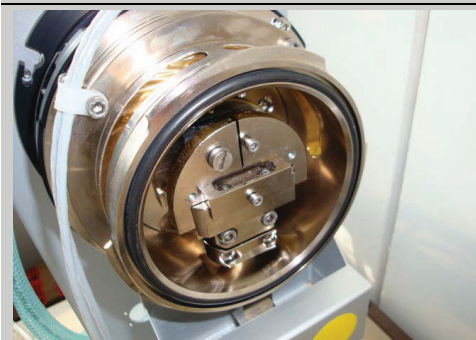
Bestrahlt wird die Probe durch das linke, primärseitig mit Kaptonfolie verschlossene Fenster (siehe Abbildung 5.5 d). Durch das rechte sekundärseitige, ebenfalls mit Kaptonfolie abgedeckte Fenster tritt die gebeugte Strahlung in Detektorrichtung aus. Um eine Kontamination der Klimakammer durch Materialaufwirbelung, verursacht durch die mittels des Inertgasstroms möglicherweise erzeugten Turbulenzen, weitestgehend zu vermeiden, wurde in die Klimakammer eine weitere Einhausung über der Probe appliziert, die ihrerseits mit Mylarfolie geringer Dicke ($< 10 \mu\text{m}$) abgedeckt wurde. Abbildungen 5.5 a) bis c) verdeutlichen den eben beschriebenen Versuchsaufbau.



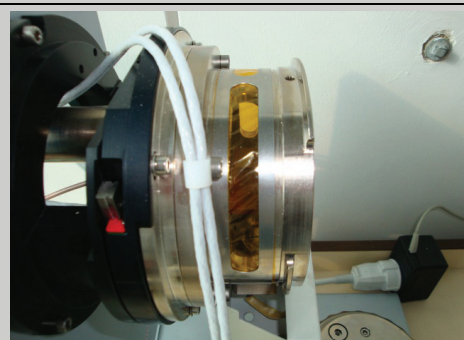
a) Probenträger (brauner Kunststoff – Typ: Vespel) mit Halterung sowie innere Einhausung mit rechts seitlich anhaftender farbloser Mylarfolie



b) Probenträger und Halterung mit Einhausung zusammenmontiert



c) Einbau dieser Einheit in die Klimakammer



d) seitlicher Blick durch vorderes (primär-, röhrenseitig) und hinteres (sekundär-, detektorseitig) Kaptonfenster

Abb. 5.5: Detailabbildungen der Klimakammer

5.1.4 Präparation für die Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die in Pulverform aus den Autoklaven gewonnenen Korrosionsprodukte wurden nach der Korngrößenauftrennung mittels Siebung ($> 63 \mu\text{m}$) und Atterbergverfahren ($2 - 63 \mu\text{m}$ und $< 2 \mu\text{m}$) ausgewogen und bis zur Röntgenbeugungsanalyse unter Luft- und Kohlendioxidabschluss in Schlenkgefäßen unter Argonatmosphäre gelagert.

Um eine erste, d. h. qualitative Aussage über die Phasenbestandteile der Korrosionsprodukte in Abhängigkeit von der Korngröße zu erhalten, wurden die Proben unter Zugabe eines internen Zinkitstandards in für die XRD-Analytik geeigneten Probenträger präpariert (vgl. Abbildung 5.5 a). Der Zinkitstandard dient hierbei als Referenz, um Präparathöhenfehler, die sich durch die Probenpräparation ergeben, im Zuge der Datenreduktion zu korrigieren. Hierfür wurde die Auswertesoftware DiffracPlus EVA der Firma Bruker-AXS verwendet.

Um die Dauer des Kontakts mit der Umgebungsluft während der Präparation so kurz wie möglich zu halten, wurde während der Probenentnahme das Schlenkgefäß permanent mit einem Argongasstrom geflutet, welcher erst wieder abgestellt wurde, nachdem das Röhrchen wieder luftdicht verschlossen wurde. Nachfolgende Abbildung 5.6 zeigt ein solches luftdicht verschließbares Schlenkgefäß, das mit Argon befüllt wurde, um die darin enthaltende Probe vor Luft- und Kohlendioxidzutritt zu bewahren.



Abb. 5.6: Unter Argon gesetztes, mit sekundären Phasen befülltes Schlenkgefäß

Neben der Sicherstellung einer zuverlässigen Phasenidentifikation wurde der zugesetzte Zinkitstandard der Firma Merck auch dazu verwendet, um mögliche röntgenamorphe Anteile

neben kristallinen sekundären Phasen zu quantifizieren (vgl. Kapitel 5.1.5). Für diesen Präparationsschritt wurden sowohl die Probe wie auch der Standard vorher jeweils getrennt voneinander eingewogen. Die Notwendigkeit der genauen Kenntnis der eingewogenen Massen ergibt sich für die spätere Phasenquantifizierung.

Im Anschluss wurden beide Einwaagen in einen kleinen Handmörser gegeben und mit der gebotenen Sorgfalt homogenisiert. Die Durchmischung durfte hierbei nicht zu lange und nicht zu kräftig erfolgen, da dieser Arbeitsschritt sonst zu möglichen Artefakten führen kann, die einerseits die Kristallinität der Probe durch Mahleffekte reduziert und andererseits die Probe auch chemisch aufgrund des gegenwärtigen Luftsauerstoffs verändert [ALL 03].

5.1.5 Quantifizierung der sekundären Phasen – theoretische Grundlagen

In der Folge soll nun erläutert werden, wie nach erfolgter qualitativer Phasenanalyse anhand der PDF-2-Datenbank die einzelnen Phasen quantitativ bestimmt werden können.

5.1.5.1 Rietveld-Methode

Grundlage für diese Analyse bildet die Rietveldmethode [RIE 67, RIE 69]. Hugo M. Rietveld entwickelte das nach ihm benannte Verfahren, ursprünglich um Neutronenbeugungsdaten von Pulvern zu verfeinern. Mit dieser Methode besteht aber auch die Möglichkeit, Diffraktogramme, die mit Röntgenpulverdiffraktometern gemessen wurden, zu verfeinern.

Der besondere Vorteil der Methode liegt darin, dass aus Pulveraufnahmen kristalliner Substanzen Strukturverfeinerungen gerechnet werden können, d.h. dass Gitter- und Strukturparameter bestimmt werden können, ohne dass dabei Einkristalle in ausreichender Größe zwingend zur Verfügung stehen müssen. Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Anwendung dieser Methode findet sich vor allem auch darin, in Mehrphasengemischen die Einzelanteile dieser Phasen quantitativ zu bestimmen.

Im Detail werden bei der Rietveldmethode globale und phasenspezifische Parameter mittels Least Squares-Berechnungen solange variiert, bis eine weitestgehende Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm erreicht ist.

Dies ist dann der Fall wenn in Gleichung 5.2 der Wert S_y minimal wird. S_y wird wie folgt definiert [KRI 94]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad \text{Gl. 5.2}$$

- w_i = Gewichtungsfaktor, im allg. $w = 1/y_{oi}$
 y_{oi} = gemessene Intensität am i-ten Messpunkt
 y_{ci} = berechnete Intensität am i-ten Messpunkt

Die berechnete Intensität y_{ci} ergibt sich gemäß Gleichung 5.3 wie folgt [YOU 93]:

$$y_{ci} = S \cdot \sum_k L_k \cdot |F_k|^2 \cdot \Phi(2\Theta_i - 2\Theta_{i+1}) \cdot P_k \cdot A + y_{bi} \quad \text{Gl. 5.3}$$

- Y_{ci} = berechnete Intensität des i-ten Punktes des Diffraktogramms
 S = Skalierungsfaktor
 L_k = enthält Lorentz-, Polarisations- und Flächenhäufigkeitsfaktor
 F_k = Strukturfaktor für die k-te Reflexion
 Φ = Profilfunktion
 P_k = Textur für bevorzugte Orientierung
 A = Absorptionsfaktor
 Θ = Braggwinkel
 y_{bi} = berechneter Untergrund am i-ten Punkt des Diffraktogramms
 k = Miller'sche Indizes hkl

Nachfolgende Tabelle 5.1 gibt in Anlehnung an [ALL 03] einen Überblick über die globalen und lokalen variierbaren Parameter.

Tab. 5.1: Globale und lokale Parameter der Rietveldmethode

Globale Parameter	Lokale Parameter
Nullpunktkorrektur	Skalierungsfaktoren
Präparathöhenfehler	Gitterkonstanten
Eindringtiefe	Atompositionen
	Temperaturfaktoren
	Texturparameter
	Besetzungsdichten

Ein Nachteil der Rietveldmethode liegt unter anderen in der Unmöglichkeit der Beschreibung eines gemessenen Röntgenbeugungsprofils durch lediglich eine Funktion, da die Reflexform über den gemessenen 2Θ -Bereich nicht konstant ist.

Bei niedrigen Winkelwerten tragen instrumentelle Einflüsse der Röntgenpulverdiffraktometer wie z. B. Breite und Höhe der Detektoreingangsblende zur Asymmetrie der Reflexform bei [CHE 92]. Diese wird mit Zunahme des Winkels immer mehr von dem Emissionsspektrum der verwendeten Röntgenröhre beeinflusst. Eine Lorentzfunktion eignet sich bei hohen Winkeln, eine Gaussfunktion bei niedrigen Winkeln zur Beschreibung des gemessenen Profils. Die einfachen Profilfunktionen wie z. B.: Gauss-, Lorentz-, veränderte und gemittelte Lorentzfunktion eignen sich daher nicht zur exakten Reflexprofilbeschreibung gemessener Diffraktogramme [HOW 89].

Cheary und Coelho [CHE 92] entwickelten einen Fundamental-Parameter-Ansatz auf Grundlage von Klug und Alexander [KLU 74] zur Beschreibung der Reflexprofilform. Dieses wird nun durch die analytische Beschreibung gerätespezifische Eigenschaften des Diffraktometers und nicht mit empirischen Profilfunktionen beschrieben.

Die Grundlage für die korrekte Beschreibung eines gemessenen Profils basiert dabei auf folgendem Faltungsintegral (Gleichung 5.4) [WIL 63]:

$$I(2\varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} S(2\zeta) \cdot A(2\varphi - 2\zeta) d\zeta \quad \text{Gl. 5.4}$$

$I(2\varphi)$ = Beobachtetes Profil

$S(2\varphi)$ = Beugungsprofil der gemessenen Probe

$A(2\varphi)$ = Funktion zur Beschreibung des Diffraktometeranteils auf die Reflexform

φ, ζ = Winkelanaloga zu θ ; Hilfsvariablen des Faltungsintegral (Gl. 5.4)

$A(2\varphi)$ ist für sich betrachtet wiederum eine gefaltete Funktion, bestehend aus Termen, die das Emissionsspektrum der Röhre und die Diffraktometergeometrie beinhalten. In die Diffraktometergeometrie gehen Goniometerradius, Öffnungswinkel des Blendensystems, Breite des Röhrenbrennflecks, axialer Divergenzwinkel der Sollerblenden, Probendimension sowie alle weiteren geometrischen Einflüsse, die den Weg der Röntgenquanten auf ihrem Pfad zum Detektor beeinflussen, mit ein. Eine Zusammenstellung dieser geometrischen Kenngrößen ist in Tabelle 5.2 gegeben.

Tab. 5.2: Geometrieabhängige gerätespezifische Kenngrößen der Gerätefunktion

Geräteparameter Pulverdiffraktometer Bruker D8 Advance		
Goniometerradius	[mm]	250
Spannung/Strom – Punktdetektor	[kV/mA]	40/40
Spannung/Strom – Liniendetektor	[kV/mA]	30/45
Punktdetektor – 0-dimensional		NaI-Szintillationszähler
Liniendetektor – 1-dimensional		VÅntec
Variable Blendenöffnung des automatischen Blendensystems	[mm]	3 bis 12 mm
Monochromator / Glanzwinkel	[°]	Graphit / 26,6
Detektoreingangsblende für Punktdetektor	[mm]	0,6
Divergenzblende für Punktdetektor	[mm]	0,2
Primäre Sollerblende	[°]	0,594
Sekundäre Sollerblende – Punktdetektor	[°]	0,594
Sekundäre Sollerblende – VÅntec	[°]	0,598
Probenbreite – Klimaaufsatz	[mm]	14
Probenlänge – Klimaaufsatz	[mm]	14
Probendurchmesser – konv. Probenträger	[mm]	25
Gerätegeometrie		Bragg-Brentano: Theta-Theta
Röntgenröhre Cu $K_{\alpha 1}$ – Wellenlänge *	[Å]	1,54056
Röhrenfeinstrichfokus Länge · Breite	[mm]	12 · 0,04
Außenradius Klimakammer	[mm]	59
Innenradius Klimakammer	[mm]	50
Fensterbreite Klimakammer	[mm]	12
Position variable Blende für Röntgenröhre	[mm]	162,5
Position variable Blende für Szinti.-det.	[mm]	177,5

Prinzipiell kann der Diffraktometereinfluss durch das Röhrenspektrum L und winkelabhängige durch die Gerätegeometrie bestimmte Funktionen des Typs $D_i(2\varphi)$ beschrieben werden, sodass nach Cheary und Coelho $A(2\varphi)$ wie folgt die Gleichung 5.5 angegeben werden kann [CHE 92]:

$$A(2\varphi) = L \otimes D_i(2\varphi) \quad \text{Gl. 5.5}$$

*Details des Cu-Spektrums in [HÖL 97]

mit $D_i(2\varphi) = D_1 \otimes D_2 \otimes D_3 \otimes \dots \otimes D_n$

Die Faltung (Gleichung 5.6) eines beobachteten Profils $Y(2\Theta)$ ergibt sich somit wie folgt [SPI 09]:

$$Y(2\Theta) = (W \otimes G_{eq} \otimes G_{Ax}) \otimes S \otimes P + Bkg \quad \text{Gl. 5.6}$$

$Y(2\Theta)$	= beobachtetes Profil
W	= Emissionsprofil der Röntgenröhre
G_{Eq}, G_{Ax}	= äquatoriale und axiale Diffraktometereinflüsse
S	= Probenspezifische Einflüsse
P	= Effekte der Realstruktur
Bkg	= Untergrund (engl. Background)

In Abbildung 5.7 sind die oben erläuterten Einflüsse auf das beobachtbare Reflexprofil in einfacher Form schematisch dargestellt [SPI 09].

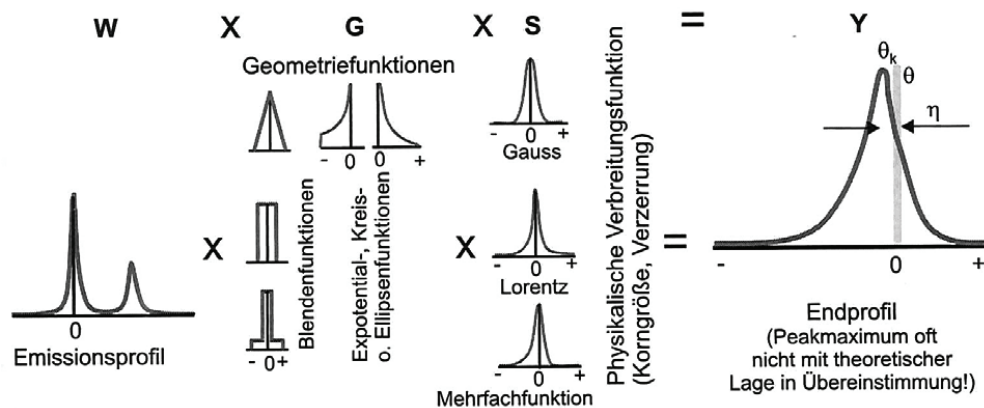


Abb. 5.7: Faltung verschiedener geräte- und probenspezifischer Funktionen zur Beschreibung des beobachtbaren Reflexprofils

Für die in dieser Arbeit anfallenden Fragestellungen zur Reflexindizierung, d.h. die Zuweisung der Miller'schen Indizes hkl zu beobachteten Reflexlagen, zur Stukturlösung basierend auf Pulverdaten sowie zur quantitativen Phasenanalyse wurden die kristallographischen, auf dem Fundamentalparameter Ansatz basierenden Rechenprogramme TOPAS [CHE 92] und BGMN [BER 98] verwendet. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden an sich recht ähnlichen Programmen besteht in der Beschreibung der Gerätefunktionen. TOPAS beschreibt die geometrischen Gegebenheiten über einfache

analytische Funktionen, wohingegen BGMN seine Gerätefunktionen über Raytracing ermittelt.

In Tabelle 5.2 sind diejenigen geometrischen Gerätekenngößen zusammengefasst, die notwendig sind, um die Einflüsse der Gerätefunktion auf das beobachtbare Reflexprofil umfassend zu beschreiben.

Um zuverlässige Aussagen über die Realstruktur der beobachtbaren Verbindungen in einem Einphasen- oder auch in einem Mehrphasensystem treffen zu können, müssen auch die sogenannten „Tube Tails“ (dt. „Röhrenfüße“) der verwendeten Röntgenröhre ermittelt werden [BER 00, CHE 04], um bei Verwendung der Fundamentalparameter die Reflexprofile phänomenologisch in den unteren Flanken vollständig zu beschreiben.

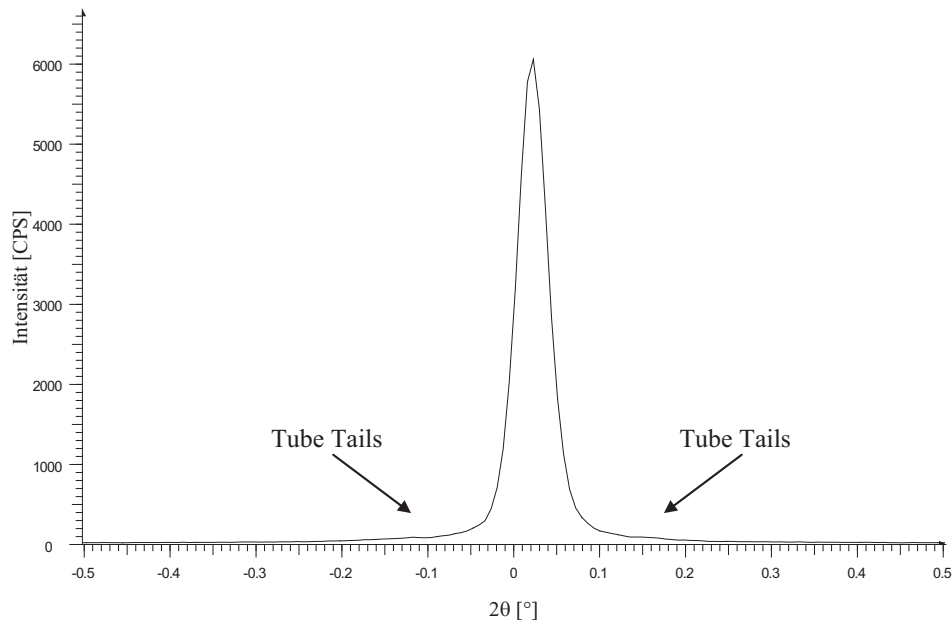


Abb. 5.8: Tube Tails der verwendeten Kupferröntgenröhre bei 40 mA und 40 kV

In diesem Ansatz wird der Brennfleischfokus der Röntgenröhre als ideales Rechteck betrachtet, der jedoch einen seitlichen Halo auf dem Anodenmaterial aufweist und somit zusätzliche Röntgenquanten in Richtung der Probenposition emittiert, die ihrerseits zusätzliche im Detektor registrierbare Beugungserscheinungen bezüglich des Reflexprofils verursachen. In Abbildung 5.8 sind die „Tube Tails“ (dt. „Röhrenfüße“) abgebildet, die für die in dieser Arbeit verwendete Kupferröntgenröhre bei spezifischen Strom- und Spannungswerten ermittelt wurden. Anschaulich ist die Beobachtung vergleichbar mit dem

Lichtkegel einer Taschenlampe, der auf eine ebene Fläche trifft und dabei einen zentralen hellerleuchteten, mit einem etwas dunkleren Halo umrandeten Brennfleck markiert.

Als ein weiterer wichtiger Aspekt für die Quantifizierung von Mehrphasengemischen soll nun noch die Mikroabsorption angesprochen werden. Dieses Phänomen ist insbesondere dann von zentraler Bedeutung, wenn die verschiedenen Phasen im Präparat unterschiedliche lineare Schwächungskoeffizienten μ_a aufweisen. Dabei schwächt die Phase mit dem höheren Wert für den linearen Schwächungskoeffizienten die einfallenden Photonen stärker ab. Eine Verstärkung dieses Effekts erfährt die Probe zusätzlich, wenn die Partikel unterschiedliche Durchmesser aufweisen. In der Konsequenz bedeutet dies, dass Phasen mit höheren linearen Schwächungskoeffizienten quantitativ unterbestimmt werden. Dieser Effekt tritt verstärkt in Erscheinung, wenn die Partikelgröße dieser Phasen zusätzlich zunimmt [BER 10]. In Gleichung 5.7 nach Brindley [BRI 45] wird eine Korrektur der Mikroabsorption gemäß folgendem Integral beschrieben:

$$\frac{1}{V_a} \int_0^{V_a} e^{-(\mu_a - \bar{\mu})x} dV_a \quad \text{Gl. 5.7}$$

Die Größe x repräsentiert hierbei den Weg des Röntgenstrahls innerhalb des Partikels mit dem Volumen V_a . Nach [BER 10] ist es in erster Näherung zulässig, wenn die Schwächung über den folgenden 2θ -unabhängigen Ausdruck korrigiert wird:

$$e^{\frac{3}{4} \cdot \mu_a \cdot D_a} \quad \text{Gl. 5.8}$$

D_a steht in diesem Ausdruck für den Partikeldurchmesser der Phase a .

Eine Aussage über die Qualität einer Profilanpassung wird über die Residualwerte (R -werte^{*}) erhalten, die nach Beendigung der Verfeinerung und/oder Quantifizierung routinemäßig im Rahmen der Ergebnisausgabe berechnet werden.

Für einfache R -Wertvergleiche mit zwischen BGMN und anderen Rietveldprogrammen kann ein Profil- R -Wert R_p wie folgt angegeben werden.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad \text{Gl. 5.9}$$

y_{oi} = gemessene Intensität am i -ten Messpunkt

y_{ci} = berechnete Intensität am i -ten Messpunkt

^{*} $R_p = R_{\text{profile}}$, R_{wp} = weighted (dt. gewichteter) R_{profile} , R_{exp} = expected (dt. Erwartungswert) R

Mathematisch aussagekräftig ist der R_{wp} -Wert (gewichteter R_p -Wert). Dieser wird durch globale Parameter beeinflusst, die nicht im Strukturmodell berücksichtigt werden. Der R_{wp} -Wert wird größer, wenn die Probe verunreinigt ist, oder zusätzliche Reflexe des Probenträgers im Diffraktogramm auftauchen. In diesen Residualwert gehen zudem die Untergrundintensitäten mit ein. Fluoreszierende Proben oder schlecht monochromatisierte Strahlung führen daher zu erhöhten R_{wp} -Werten.

Der R_{wp} -Wert ist wie folgt definiert:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{bi})^2} \right]^{1/2} \quad \text{Gl. 5.10}$$

- w_i = Gewichtung des i-ten Messpunkts mit T_i/y_{oi}
- T_i = Vorgewählte Zählzeit für den i-ten Messpunkt
- y_{oi} = gemessene Intensität am i-ten Messpunkt
- y_{ci} = berechnete Intensität am i-ten Messpunkt
- y_{bi} = gemessener Untergrundintensität am i-ten Messpunkt

Der theoretische minimale R_{wp} wird als Erwartungswert R_{exp} definiert:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right]^{1/2} \quad \text{Gl. 5.11}$$

- N = Anzahl der Messpunkte
- P = Anzahl der verfeinerten Parameter
- C = Anzahl der Constraints (dt. Einschränkungen)

Der Quotient aus R_{wp} und R_{exp} wird als Gütekriterium S oder als „Goodness of Fit“ bezeichnet:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N - P + C} \right]^{1/2} \quad \text{Gl. 5.12}$$

Das beste Ergebnis liegt vor, wenn R_{wp} und R_{exp} gleich groß sind. Dies ist dann der Fall, wenn S den Wert 1 aufweist.

5.1.5.2 Solovyov-Verfahren

Neben der akkuraten Beschreibung der beobachteten Reflexe ist es in diesem Zusammenhang auch wichtig, den Untergrund, auf dem die Reflexe liegen, sinnvoll zu modellieren. Im Regelfall bedient man sich hierbei eines Polynoms x -ten Grades, dessen Koeffizienten während der Rietveldberechnungen verfeinert werden. Bei starker Untergrundmodulation ist es jedoch nicht mehr möglich, den Verlauf des Untergrunds auf oben beschriebene Weise zu modellieren. Abhilfe schafft hierbei der von Solovyov vorgeschlagen DDM-Ansatz* [SOL 04]. Ziel dieser Methode ist es nicht, die absolute Differenz zwischen dem gemessenen und gerechneten Diffraktogramm zu minimieren, sondern die Steigungen der Differenzkurve. Diese wird als eine Untergrundabschätzung betrachtet, die sich bei Abwesenheit kristalliner Substanzen in geringerem Maße über den gemessenen 2θ -Bereich ändert als das Diffraktogramm selbst. Dieser Ansatz versucht somit eine Lösung für eine gerechnete Pulveraufnahme zu finden, die nach Subtraktion von dem gemessenen Diffraktogramm eine Differenzkurve mit größtmöglicher Glättung aufweist. Von Relevanz sind daher die Reflexflanken, da diese sich mit zunehmender Nähe zum Reflexmaximum weiter über den Untergrund erheben. Das Prinzip dieses Verfahrens liegt also darin, eine Verfeinerung zu rechnen, ohne dabei gleichzeitig eine Untergrundmodellierung über den kompletten Verlauf des Diffraktogramms mit zu berücksichtigen. Systematische Fehler, die sich aus einer falschen Beschreibung des Untergrunds ergeben, werden somit vermieden. Die diesem Ansatz zugrunde liegende Minimierungsfunktion MF wird dabei wie folgt angegeben.

$$MF = \sum_{i=m+1}^{N-m} \sum_k w_i^k \left(\sum_{j=-m}^m c_j^k \Delta_{i+j} \right)^2 \quad \text{Gl. 5.13}$$

c_j^k = Savitzky-Golay-Koeffizienten der k -ten Ordnung

$[-m, m]$ = Profalfaltungsintervall

N = Anzahl Profilpunkte

Δ = $y_{oi} - y_{ci}$, Profildifferenz am i -ten Messpunkt

Die Verfeinerung variabler Parameter v_r wird mittels Lösung der zu Gleichung 5.13 korrespondierenden Normalgleichungen durchgeführt:

$$\sum_k \sum_{i=m+1}^{N-m} w_i^k \left(\sum_{j=-m}^m c_j^k \Delta_{i+j} \right) \cdot \left(\sum_{j=-m}^m c_j^k \frac{\partial Y_{c,i+j}}{\partial v_r} \right) = 0 \quad \text{Gl. 5.14}$$

*DDM = Derivative Difference Minimization

Die w_j^k repräsentieren hierbei die Summe der abgeschätzten Varianz der Savitzky-Golay-Ableitungen der k-ten Ordnung am i-ten Messpunkt:

$$w_i^k = \left[\sum_{j=-m}^m (c_j^k)^2 (\sigma_{i+j})^2 \right]^{-1} \quad \text{Gl.5.15}$$

σ_i = Varianz der gemessenen Intensität y_{oi} i-ten Messpunkt

Die Größe des Profalfaltungsintervalls wird, anders als bei [SOL 04], in BGMN dynamisch bestimmt. Für diese Methode wird von [SOL 04] auch ein Qualitätswert R_{DDM} eingeführt, der jedoch nicht in der angegebenen Weise in BGMN implementiert[†] wurde. Insofern ist die Beurteilung hinsichtlich der Güte Verfeinerung gegenwärtig nur bedingt möglich.

5.1.6 Beschreibung bevorzugter Orientierung und von Stapelfehlordnungen

5.1.6.1 Bevorzugte Orientierung

Die deutliche Überhöhung der Intensität bestimmter hkl-Reflexe im Pulverdiffraktogramm kann auf eine durch die Morphologie bedingte Vorzugsorientierung der Kristallite hindeuten. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, wurde in den Programmen TOPAS und BGMN eine entsprechende Modellbeschreibung der bevorzugten Orientierung von [JÄR 93] implementiert. Dieser Ansatz basiert dabei auf dem Prinzip der „Spheric Harmonic Functions“ (dt. Kugelflächenfunktionen). Als Voraussetzung für die Anwendung dieser Funktionen zur Beschreibung von Vorzugsorientierungen, müssen diese den durch die Laue-Klassen vorgegeben Symmetrievorschriften genügen. Nach [BER 10] findet sich folgender Zusammenhang zwischen der Kugelflächenfunktion $T(\vec{h})$ und dem Grad n eines Tensor G, der die kartesischen Koordinaten mit den Koordinaten des reziproken Gitters verknüpft:

$$T(\vec{h}) = \frac{\sum_{i_1=1}^3 \sum_{i_2=1}^3 \cdots \sum_{i_n=1}^3 \hat{G}_{i_1 i_2 \dots i_n} h_{i_1} h_{i_2} \cdots h_{i_n}}{|\vec{h}|^n} \quad \text{Gl. 5.16}$$

\vec{h} = reziproker Gittervektor

h_i = Koordinaten des reziproken Gitters

n = geradzahlige* Ordnung der Kugelflächenfunktion

[†]BGMN gibt dennoch R-Werte aus, die der Vollständigkeit halber im Anhang F bei Verwendung der DDM-Methode mit aufgeführt sind.

*Nur geradzahlige Ordnungen von n erfüllen die Symmetrie -1, die allen Laue-Klassen gemein ist.

Dem Anwender oben genannter Programme wird es damit gestattet, den Einfluss der Vorzugsorientierung auf die beobachtete Intensität einer jeden Phase mit „Spherical harmonics“ zu beschreiben. Die Festlegung des Grads der Vorzugsorientierung erfolgt hierbei über eine geradzahlige Eingabe für den Parameter n . Da das BGMN-Programmpaket neben dem Rietveldprogramm zusätzlich über eine umfangreiche Strukturdatenbank verfügt, wurde zur Beschreibung der bevorzugten Orientierung der sekundären Phasen, sofern diese in der Datenbank vorhanden waren, der bereits vorgeschlagene Grad der Vorzugsorientierung der in dem BGMN-Programmpaket mitenthaltenen Strukturen verwendet.

5.1.6.2 Stapelfehlordnung von LDH-Schichtstrukturen

Schichtstrukturen wie die der Layered Double Hydroxides zeichnen sich, bei fehlerfreier Übereinanderlagerung der Schichten, durch eine sich permanent wiederholende Stapelsequenz aus. Diese folgt dem Schema ABCABC für den 3R-Typ (z.B. Hydrotalkit) bzw. ABAB für den 2H-Typ (z.B. Manasseit) in Richtung der kristallographischen c -Richtung. Basis für diese Strukturen sind einerseits die Raumgruppe $R\bar{3}m$ (166) und andererseits $P\bar{6}2m$ (189). Die detaillierten strukturellen Eigenschaften sind im Anhang E „Strukturen“ in den Abbildungen E17 und E20 dargestellt.

Die Schichtstrukturen des 3R- und des 2H-Typs können beispielsweise in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen Mischformen beider Typen aufweisen. Es bleibt hierbei der Abstand zwischen Schichten der gleiche, jedoch ergibt sich für die Stapelsequenz eine willkürliche Abfolge, die nicht mehr mit herkömmlichen Raumgruppensymmetrien zu klassifizieren ist.

Praktisch bedeutet diese Stapelfehlordnung, dass diejenigen hkl -Reflexe, die den Schichtabstand reflektieren – $00l$ – nach wie vor geringe Halbwertsbreiten und hohe Intensitäten aufweisen, wohingegen hkl -Reflexe – $hk0$ und hkl – große Halbwertsbreiten mit geringer Intensität aufweisen und dabei auch deutlich überlappen.

Die kristallographische Behandlung der beobachtbaren Stapelfehlordnung der LDH-Verbindungen in Diffraktogrammen (vgl. Kapitel 6.3), d. h. die Darstellung von Pulverdiffraktogrammen dieser Verbindungsklasse mit anisotroper Reflexverbreiterung wurde zunächst unter Anwendung entsprechender Software [TRE 91] durch Simulationen von Pulverdiffraktogrammen realisiert [RAM 03, THO 04, RAD 05]. Das Maß bzw. der Grad der Fehlordnung wurde jeweils durch die Häufigkeit des 3R-3R- und des 2H-2H-Schichtübergangs bestimmt. Dabei wurden die prozentualen Anteile dieser beiden Schichtübergänge in der Weise variiert, bis eine gute optische Übereinstimmung mit dem

gemessenen Pulverdiffraktogramm der fehlgeordneten, d.h. anisotrope Reflexverbreiterungen aufweisenden LDH-Verbindungen erzielt worden ist.

Durch die Implementierung des rekursiven Algorithmus von [TRE 91] in das Rietveldprogramm BGMN [BER 98, UFE 08] war es nun möglich, anhand der Pulverdiffraktogramme fehlgeordneter LDH-Verbindungen sowohl Gitter- als auch Realstrukturparameter zu verfeinern und direkt als Ergebnis zu erhalten, die auf diese Form der Stapelfehlordenungen zurückzuführen sind.

Das Grundprinzip des rekursiven Ansatzes basiert auf dem Umstand, dass DIFFaX [TRE 91, TRE 05] die Selbstähnlichkeit von Stapelfolgen, die sich in periodisch aufgebauten Objekten in zufälliger Reihenfolge wiederholen, nutzt, um die abgebeugte Intensität nach kurzer Computerrechenzeit zu berechnen.

Die Rekursivität als Eigenschaft von Kristallen findet sich dabei auch bei der Beschreibung der Beugung mittels Wellenfunktionen. Die gestreute Wellenfunktion eines auf einer Schicht zentrierten Kristalls entspricht dem Streubeitrag dieser Schicht und der gestreuten Wellenfunktion eines versetzten Kristalls, der auf der folgenden Schicht zentriert ist. Gleichung 5.17 beschreibt diesen Zusammenhang:

$$\Psi(\bar{u}) = F(\bar{u}) + \exp(2\pi i \bar{u} \cdot \bar{R}) \cdot \Psi(\bar{u}) \quad \text{Gl. 5.17}$$

$\Psi(\bar{u})$ = gestreute Wellenfunktion

$F(\bar{u})$ = Koordinaten des reziproken Gitters

\bar{u} = reziproker Gittervektor

\bar{R} = Verschiebung zwischen den Ausgangspunkten der Streuung

Als Lösung für das Streuvermögen des ganzen Kristalls ergibt sich gemäß Gleichung 5.18 folgender Zusammenhang:

$$\Psi(\bar{u}) = \frac{F(\bar{u})}{1 - \exp(2\pi i \bar{u} \cdot \bar{R})} \quad \text{Gl. 5.18}$$

Die rekursive Eigenschaft kann für stapelfehlgeordnete, beliebige Schichtabfolgen aufweisende Kristalle dann wie folgt formuliert werden:

$$\Psi(\bar{u}) = F(\bar{u}) + \sum_{j=1,2} \alpha_{ij} \exp(2\pi i \bar{u} \cdot \bar{R}_j) \cdot \Psi_j(\bar{u}) \quad \text{Gl. 5.19}$$

α_{ij} = Schichtübergangswahrscheinlichkeit

Die Intensität ergibt sich dann somit zu:

$$\frac{I(\bar{u})}{N} = \sum_{j=1,2} g_i \left(F^*(\bar{u})\Psi(\bar{u}) + F(\bar{u})\Psi^*(\bar{u}) - |F_i(\bar{u})|^2 \right) \quad \text{Gl. 5.20}$$

Die g_i sind dabei Wahrscheinlichkeiten für die Schichthäufigkeiten und dabei gilt:

$$g_i = \sum_{j=1}^N g_j \alpha_{ji} \quad \text{Gl. 5.21}$$

$$\sum_{i=1}^N g_i = 1 \quad \text{Gl. 5.22}$$

N ist die Anzahl der Schichten.

5.1.6.3 Bestimmung amorpher Anteile

Für die Bestimmung der amorphen Anteile wurde den trockenen festen sekundären Phasen bekannter Masse ein interner Zinkitstandard zugemischt. Die Masse des Standards wurde vorher ebenso durch Wägung bestimmt. Die präparativen Details wurden bereits in Kapitel 5.1.5 erläutert.

Die Formel, die es erlaubt, mittels internen Standards die amorphen Anteile zu quantifizieren, ist durch folgenden mathematischen Ansatz definiert:

$$M_{\text{Kr., tats.}} = \frac{M_{\text{Kr., ber.}}}{M_{\text{St., ber.}}} \cdot \frac{N_{\text{St.}}}{N_{\text{Kr.}}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 5.23}$$

$M_{\text{Kr., tats.}}$ = tatsächlicher kristalliner Einzelphasenbestand

$M_{\text{Kr., ber.}}$ = berechneter kristalliner Einzelphasenbestand

$M_{\text{St., ber.}}$ = berechneter Standardanteil

$N_{\text{St.}}$ = Masse des eingewogenen Standards

$N_{\text{Kr.}}$ = Masse der sekundären Phasen

Der amorphe Anteil M_{Amorph} ergibt sich dann zu:

$$M_{\text{Amorph}} = 100\% - \sum M_{\text{Kr., tats.}} \quad \text{Gl. 5.24}$$

5.2 Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie

5.2.1 Funktionsprinzip des Rasterelektronenmikroskops

Neben der vorher ausführlich beschriebenen XRD-Analytik als zentrale Methode dieser Arbeit wurde zudem auch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) als komplementäre Analytik eingesetzt. Das Funktionsprinzip, d. h. der Strahlengang des Rasterelektronenmikroskops, ist in Abbildung 5.9 dargestellt [SCH 08].

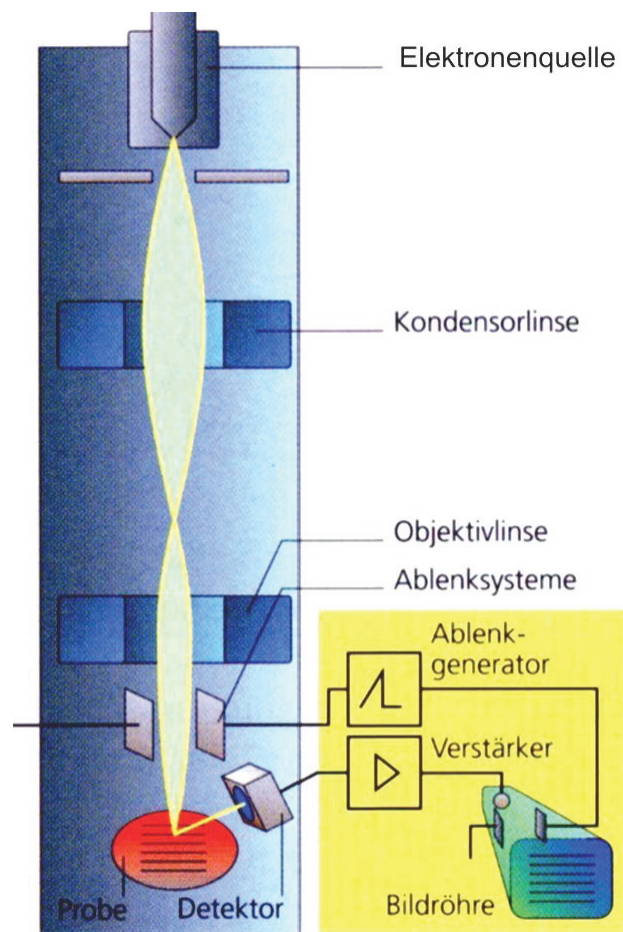


Abb. 5.9: Funktionsweise und Strahlengang eines Rasterelektronenmikroskops

Bei dem verwendeten Rasterelektronenmikroskop handelt es sich um ein Gerät des Typs FEI Quanta 200 ESEM FEG. Betrieben wird diese REM-Anlage in Kombination mit einem EDX-Detektor, sodass neben stark vergrößerten Aufnahmen der mikroskopisch kleinen Partikel gleichzeitig auch Informationen über die chemische Zusammensetzung der untersuchten

Präparate zugänglich sind. Die Abkürzung EDX steht hierbei für „Energy Dispersive X-ray spectroscopy“. Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie werden Atome in der zu untersuchenden Probe mit einem Elektronenstrahl einheitlicher Energie angeregt, sodass die detektierte elementspezifische charakteristische Röntgenstrahlung Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der beobachteten Phasen gibt.

Die für die Bilderzeugung verwendeten Elektronen werden über eine Feldemissionskathode emittiert. Der ESEM-Modus (engl. Environmental Scanning Electron Microscope) gestattet es ergänzend, Messungen unter definierten Umweltbedingungen durchzuführen, sodass Artefakte bedingt durch das angelegte Vakuum bei der Analyse weitestgehend vermieden werden können. Ein weiterer wichtiger analytischer Bestandteil ist die Bildanalysesoftware (BA) EDAX Genesis V 6.2, mit der es beispielsweise möglich ist, Korngrößenverteilungen der untersuchten Partikel zu charakterisieren bzw. Durchschnittswerte für den „tatsächlichen“ Partikeldurchmesser zu ermitteln (vgl. Kapitel 5.1.5 – Brindleykorrektur [BRI 45]).

Durch die Siebung und durch die anschließende Atterberganalyse waren zwar die Korngrößen, d.h. die Partikeldurchmesser, vorab in Normklassen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 63 \mu\text{m}$ und $> 63 \mu\text{m}$ unterteilt worden, die mittlere Fraktion $2 - 63 \mu\text{m}$ weist hierbei jedoch ein Kornspektrum auf, ohne dass der tatsächliche, nach der Häufigkeit aller in dieser Fraktion auftretenden Raten gewichtete mittlere Partikeldurchmesser bekannt ist. Ergänzend, für jede Kornfraktion von grundlegender Relevanz, muss zudem berücksichtigt werden, dass das Beimischen des internen Zinkitstandards und die damit einhergehende Mahlwirkung zu einer Veränderung des Kornspektrums führt und somit veränderte Werte für den tatsächlichen mittleren Partikeldurchmesser nach sich zieht.

5.2.2 Probenpräparation für die REM/EDX/BA-Untersuchungen

Bevor mit Hilfe der oben erwähnten REM- und BA-Analytik der tatsächliche Partikeldurchmesser bestimmt werden konnte, musste im Vorfeld eine sorgsame Präparation durchgeführt werden.

Diese war notwendig, da vermieden werden musste, dass die verschiedenen mit Zinkitstandard versetzten und in Isopropanol suspendierten Kornfraktionen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 63 \mu\text{m}$ und $> 63 \mu\text{m}$ bei der Trocknung nach Aufbringen weniger Tropfen der für wenige Minuten Ultraschall ausgesetzten Suspensionen mit μl -Pipetten auf dem REM-Probenträger agglomerieren und somit verfälschte Werte für den Partikeldurchmesser ergeben. Die auf den REM-Probenträger aufgeklebten gummierten REM-Folien wurden vorab mittels laborüblicher Reinigungslösung auf ihrer Oberseite von der dort anhaftenden Kleberschicht befreit, da diese

mit dem Isopropanol der Suspension schlierige, im REM beobachtbare, für die BA störende Artefakte produziert.

5.2.3 Funktionsprinzip des Transmissionselektronenmikroskops

Mit dem Transmissionselektronenmikroskop ist es möglich, sehr kleine, d. h. nanoskalige Details von Materialien zu beobachten, die mit anderen mikroskopischen Verfahren nicht mehr zugänglich sind. In Abbildung 5.10 ist schematisch der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops dargestellt [FAL 06]*. Die zu untersuchende Probe wird während der Messung mit beschleunigten Elektronen durchstrahlt. Die angelegte Beschleunigungsspannung betrug dabei 200 kV. Um einen messbaren Effekt dieser Wechselwirkung registrieren zu können, dürfen die Proben am Ort der Durchstrahlung nur wenige Nanometer Probendicke aufweisen. Die hochauflösenden TEM-Untersuchungen an Lesukit wurden mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop Tecnai F20 der Firma FEI durchgeführt.

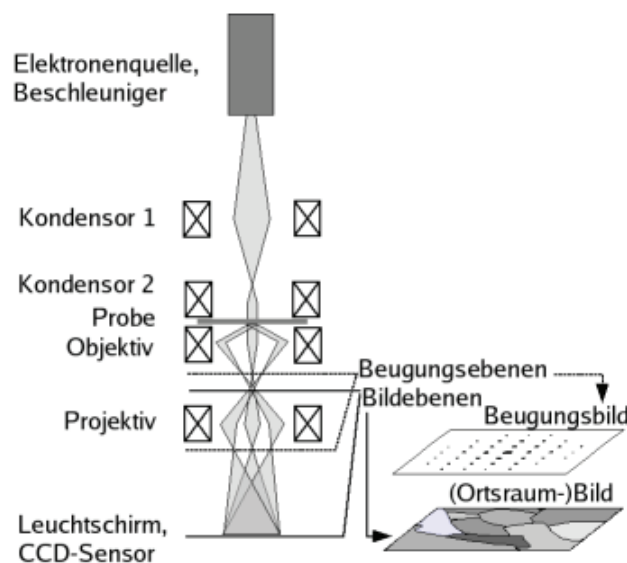


Abb. 5.10: Funktionsweise und Strahlengang in einem Transmissionselektronenmikroskop [FAL 06]

5.2.4 Probenpräparation für die TEM-Untersuchungen

Für die TEM-Analytik wurde in vergleichbarer Weise verfahren wie für die Probenpräparation der REM-Untersuchungen. Die aufwendigen Arbeitsschritte für die

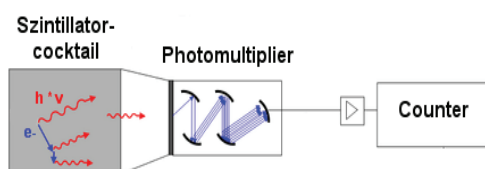
*Quelle: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:TEM_ray_diag2.basic.de.png?uselang=de

Reinigung der REM-Proben-träger entfielen hierbei, da einige wenige Mikroliter einer vorher ultrageschallten Isopropanolsuspension der mit Isopropanol aufgearbeiteten Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ mit einer entsprechenden Pipette auf ein 300-TEM-Netz aufgebracht wurden. Diese Methode wird speziell für diese Art der Analytik verwendet. Die Zahl 300 spiegelt dabei die Anzahl der Quer- und Längsstege pro Zoll wider. Bei einem Netzdurchmesser von ca. 2,5 mm ergibt sich somit eine Stegzahl von 30. Das verwendete TEM-Netz war zudem noch herstellerseitig mit einem Kohlefilm beschichtet, der aufgrund seiner geringen, nur wenige Nanometer aufweisenden Dicke leicht durchstrahlt wird und somit die Analyse der darauf liegenden Substanzen nicht nachhaltig beeinflusst.

5.2.5 Aktivitätsbestimmung mittels Liquid Scintillation Counting – LSC

Mithilfe der LSC-Methode ist es möglich, die Aktivität α - und β -strahlender Substanzen zu bestimmen. Abbildung 5.11 zeigt hierbei das Funktionsschema sowie das verwendete LSC-Gerät der Firma Hewlett-Packard [CUR 11b].

Die radioaktiven Substanzen müssen dabei in gelöster oder in fein suspensierter Form vorliegen. Als Medium für die Analyse wird ein LSC-Cocktail (vgl. Kapitel 4.4) verwendet, der die Eigenschaft besitzt, die durch den radioaktiven Zerfall freigesetzte Energie zu absorbieren und nach Ablauf einer gewissen Zeit mittels Fluoreszenzemission wieder abzugeben. Praktisch wird 1 ml der Isotopenlösung in ein Glasvial pipettiert, mit 1 ml Wasser verdünnt und mit 18 ml Hionic-Fluor Cocktail versetzt.



a) Schema LSC

b) LSC-Analyse: Tricarb 2200 CA HP

Abb. 5.11: Prinzip und apparativer Aufbau der LSC-Analytik [CUR 11b]

Die durch Fluoreszenz erzeugten Lichtblitze werden in einem Detektor registriert, sodass entsprechend ihrer Häufigkeit eine Aussage über die Aktivität der vorliegenden Probe getroffen werden kann.

6 Ergebnisse

6.1 Ergebnisse der Untersuchungen der Rasterelektronenmikroskopie

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der REM-Untersuchungen behandelt. Es soll zum einen gezeigt werden, wie sich die Morphologie und die mittels EDX-Analyse bestimmte chemische Zusammensetzung der in den Pulverdiffraktogrammen der Röntgenbeugungsanalyse identifizierten sekundären Phasen bzw. Korrosionsprodukte im mikroskopischen Maßstab darstellen. Zum anderen wird mit kombinierten REM- und BA-Methoden eine Korngrößenanalyse durchgeführt, um für jede mit Zinkit als interner Standard versetzte Kornfraktion den mittleren Partikeldurchmesser zu bestimmen. Dieser stellt einen wesentlichen Parameter für die quantitative Phasenanalyse mittels Rietveldmethoden dar (siehe auch Kapitel 5.1.5).

Während der qualitativen Phasenbestimmung mittels PDF-2-Datenbankrecherche stellte sich heraus, dass die kristallinen sekundären Phasen zum Teil auch in allen drei Kornfraktionen ($< 2 \mu\text{m}$ bis $> 63 \mu\text{m}$) wiederholt zu beobachten waren (vgl. Kapitel 6.2). In den nachfolgenden Abbildungen werden die beobachteten Phasen, soweit sie unter dem Rasterelektronenmikroskop zu beobachten waren, aber lediglich einmal diskutiert.

Für die Charakterisierung der Morphologie der sekundären Phasen wurden der Sekundärelektronen-(LFD^{*}) und der Rückstreuелеktronendetektor (BSED[†]) eingesetzt. Letzterer wurde zudem für diejenigen Aufnahmen verwendet, die Aufschluss über die durchschnittliche Partikelgröße der verschiedenen Kornfraktionen geben sollten. Neben der morphologischen REM-Analyse dienen die zusätzlich aufgenommenen EDX-Spektren lediglich zur qualitativen Elementanalytik der beobachteten sekundären Phasen.

6.1.1 Morphologie und chemische Zusammensetzung

In den Systemen, bei denen Kernbrennstoff mit der Zusammensetzung $\text{UAl}_x\text{-Al}$ und $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2 korrodierte, ließ sich wiederholt in allen Kornfraktionen ein Aluminiumchlorohydrat identifizieren. Die Auswertung der dazugehörigen Pulverdiffraktogramme (siehe auch Kapitel 6.2) wies diese Phase als das auch in der Natur vorkommende Mineral Lesukit aus. Die mittels Sekundärelektronen aufgenommene Abbildung 6.1 a) zeigt ideomorph ausgebildete kubische Kristalle mit ca. 300 nm Kantenlänge und bestätigt damit die Beobachtungen, die bislang über die dem kubischen

^{*}LFD = Large Field Detector

[†]BSED = Backscattered Electron Detector

Kristallsystem zugeordnete Verbindung bekannt sind [WIT 97]. Das in Abbildung 6.1 b) dargestellte EDX-Spektrum mit den Linien der charakteristischen Röntgenstrahlung untermauert die im Rahmen dieser Arbeit bisher gewonnenen Erkenntnisse.

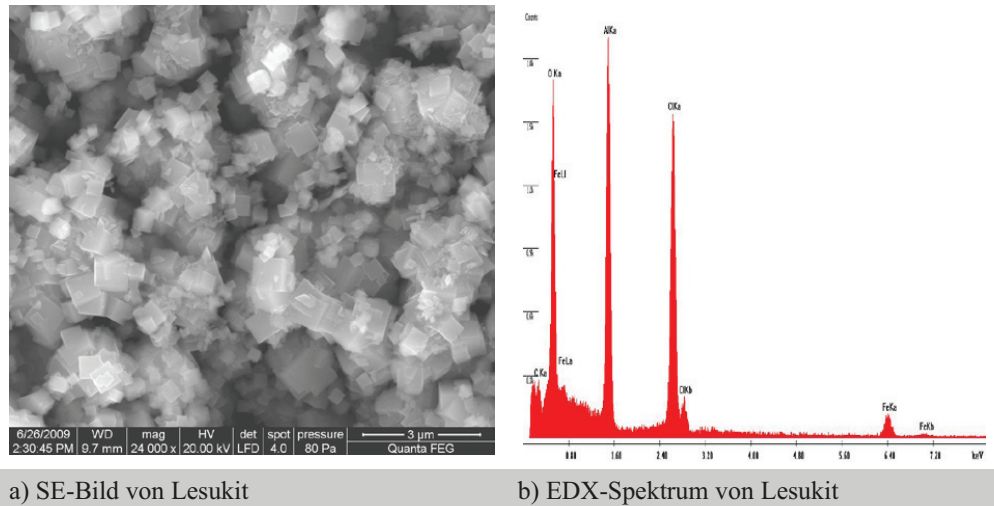


Abb. 6.1: REM-Analytik von Lesukit

Deutlich sind die Linien der charakteristischen Röntgenstrahlung von Aluminium (Al-K_α), Chlor (Cl-K_α) und Sauerstoff (O-K_α) zu beobachten. In geringen Spuren ist auch Eisen (Fe-K_α , Fe-L_α) nachweisbar.

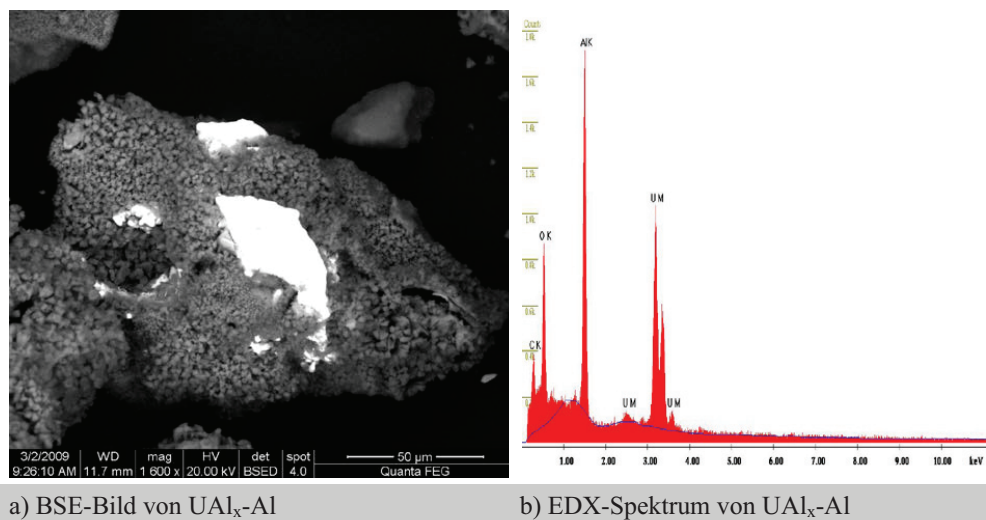


Abb. 6.2: REM-Analytik des Kernbrennstoffs $\text{UAl}_x\text{-Al}$

Mittels der Pulverdiagramme sollte zum Teil auch der Nachweis geführt werden können, dass der Kernbrennstoff für die Dauer des Korrosionsversuchs im Autoklaven nicht vollständig

aufgelöst wurde. Diese Beobachtung wird für beide Brennstofftypen UAl_x -Al und U_3Si_2 -Al in Lauge 2 durch die Untersuchung der sekundären Phasen im Rasterelektronenmikroskop bestätigt.

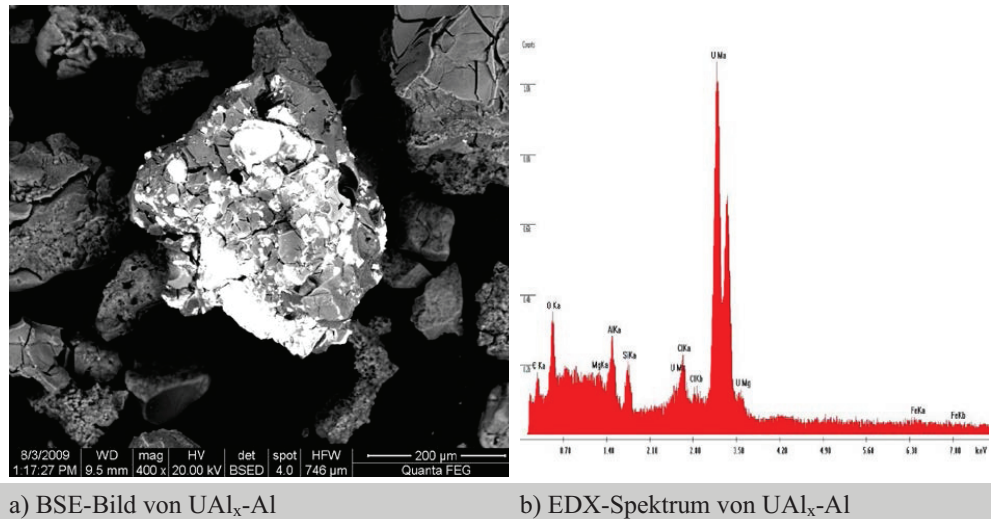


Abb. 6.3: REM-Analytik des Kernbrennstoffs U_3Si_2 -Al

In Abbildung 6.2 a) und 6.3 a), die mit dem BSE-Detektor aufgenommen wurden, sind sehr deutlich helle Bildregionen z. T. $> 200 \mu m$ Ausdehnung erkennbar, die auf die starke Wechselwirkung von Uran (Ordnungszahl 92) mit dem anregenden Elektronenstrahl zurückführbar sind. Denn je größer die Ordnungszahl ist, desto mehr Elektronen des jeweils in Betracht gezogenen Elements können mit dem Elektronenstrahl wechselwirken. Eine ideomorphe Ausbildung der Oberfläche ist für diese Phase nicht erkennbar. Das dazugehörige, in Abbildung 6.2 b) dargestellte EDX-Spektrum zeigt die für diese intermetallische Phase charakteristischen Linien von Uran ($U-M_{\alpha}$) und Aluminium ($Al-K_{\alpha}$). In dem System mit Uransilizid in Lauge 2 zeigt sich im EDX-Spektrum in Abbildung 6.3 b) noch zusätzlich Silizium ($Si-K_{\alpha}$).

In der nachfolgenden Abbildung 6.4 a) der Fraktion $> 63 \mu m$ ist eine eisenhaltige Phase dargestellt, die morphologisch blättrige lamellare Aggregate in der Größenordnung von ca. $50 \mu m$ ausbildet. Das dazugehörige EDX-Spektrum in Abbildung 6.4 b) zeigt neben den Eisenlinien auch deutlich die Chlor- K_{α} -Linie. Diese Morphologie und die chemische Zusammensetzung sind charakteristisch für Greenrust und Lawrencit, Minerale mit Schichtstruktur. Ersterer ist der LDH-Gruppe zugehörig (siehe auch Anhang E „Strukturen“, Abbildungen E8 und E18).

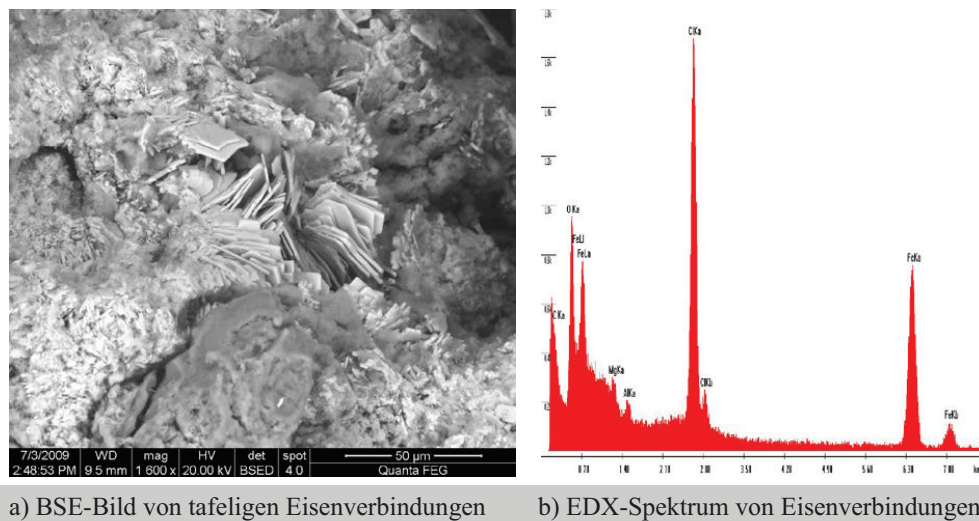


Abb. 6.4: REM-Analytik tafeliger eisenhaltiger Aggregate

Der beobachtete blättrige tafelige Habitus kann daher auch ein Hinweis auf Lawrencit sein. Diese Eisen(II)chloridverbindung mit Schichtstruktur, dürfte sich gebildet haben, da lediglich die Diffraktogramme der Kornfraktionen $> 63 \mu\text{m}$ für die Systeme $\text{UAl}_x\text{-Al}$ und $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Isopropanol entsprechende Hinweise darauf geben (vgl. Kapitel 6.2.2.4 und 6.2.3.3). In den Pulverdiffraktogrammen des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2 wurden neben Greenrust und Lawrencit weitere eisenhaltige Verbindungen wie Lepidokrokit und Akaganait identifiziert, die bezogen auf ihre chemische Zusammensetzung den Eisenoxyhydroxidverbindungen zuzuordnen sind.

Eine weitere Phase, die sich sowohl im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2 als auch im System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2 in allen Kornfraktionen beobachten ließ, ist Hydrotalkit. Diese Verbindung wird wie der Greenrust der großen Gruppe der LDH-Verbindungen zugeordnet. Morphologisch, wie in Abbildung 6.5 a) deutlich zu erkennen ist, sind blättrige, tafelige Mineralaggregate ausgebildet. Die Individuen weisen ebene Ausdehnungen von etwa $5 \mu\text{m}$ auf. Das dazugehörige EDX-Spektrum in Abbildung 6.5 b) zeigt hierbei die für diese Verbindung charakteristischen K_α -Linien von Magnesium, Aluminium, Sauerstoff und Chlor. Abbildung 6.6 a) zeigt langgestreckte, faserige bis säulige, dabei leicht divergierende, aus Aluminiumhydroxid bestehende Mineralaggregate, die in Längsrichtung ca. $10 \mu\text{m}$ groß werden. In den dazu gehörigen Pulverdiffraktogrammen konnten hierbei die Modifikationen Gibbsit, Bayerit und Nordstandit nachgewiesen werden.

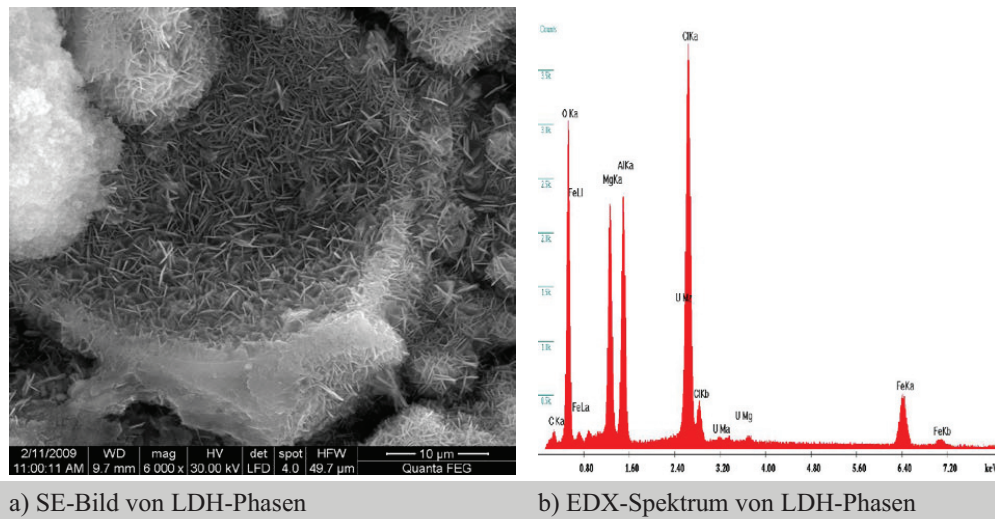


Abb. 6.5: REM-Analytik von LDH-Verbindungen

Diese Minerale bilden sich im Zuge der Aufbereitung der sekundären Phasen mit destilliertem Wasser und stellen Umwandlungsprodukte von Lesukit dar (vgl. Kapitel 6.2.5.1, Abbildung 6.54). Das in Abbildung 6.5 b) dargestellte EDX-Spektrum zeigt deutlich und nahezu ausschließlich die charakteristischen K_{α} -Linien Aluminium und Sauerstoff.

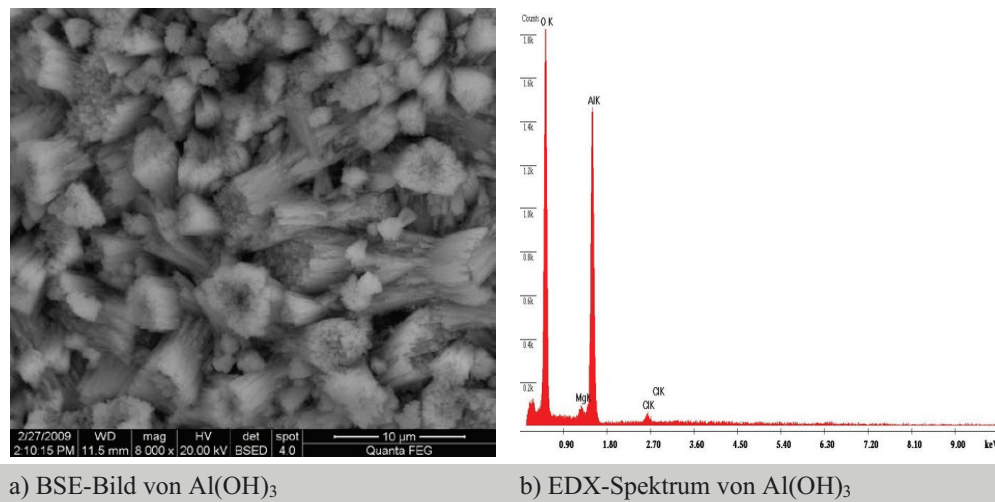


Abb. 6.6: REM-Analytik von Aluminiumhydroxid

Das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung zeigt im Unterschied zu den Lauge 2-Systemen hinsichtlich des Phasenbestands ein deutlich differenzierteres Bild (vgl. Abbildung 6.7).

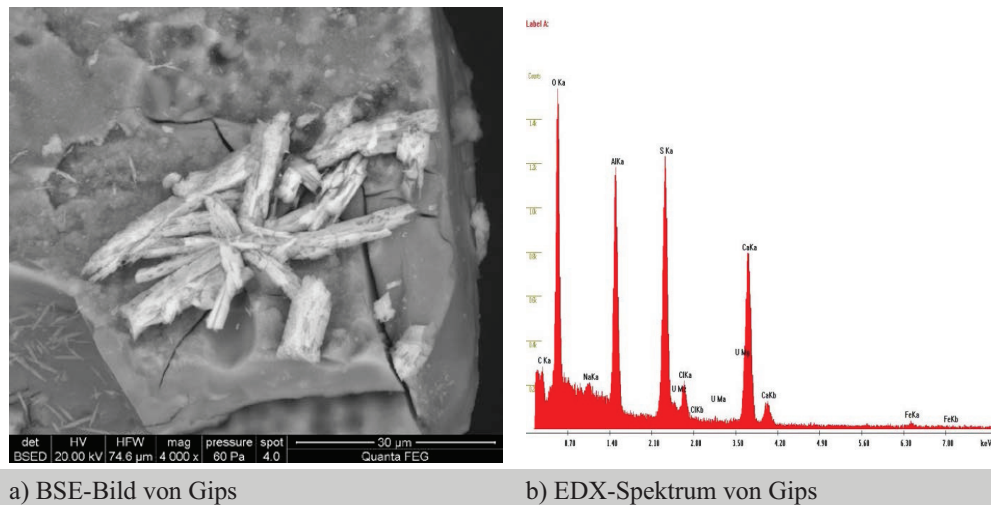


Abb. 6.7: REM-Analytik von Gips

Die beobachtbaren Mineralphasen in Abbildung 6.7 a) bestehen aus den calciumhaltigen Sulfatverbindungen Gips und Halbhydrat* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Das Auftreten dieser sekundären Phasen liegt eventuell darin begründet, dass im Vergleich zur Lauge 2 die Mont Terri-Lösung wesentlich mehr Sulfat aufweist (vgl. Kapitel 4, Tabelle 4.1 und 4.2).

Die beobachtbaren Mineralaggregate weisen dabei einen säuligen Habitus auf. Das in Abbildung 6.7 b) dargestellte EDX-Spektrum zeigt die für diese Verbindungen charakteristischen Calcium- ($\text{Ca-K}_{\alpha\beta}$), Schwefel- (S-K_{α}) sowie Sauerstofflinien (O-K_{α}).

6.1.2 Partikelanalyse der Kornfraktionen

In nachfolgender Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von der Kornfraktion und dem jeweiligen betrachteten Brennstoffkorrosionssystem zusammengestellt. Die Kenntnis der Partikeldurchmesser ist für die quantitative Phasenanalyse ein essenziell wichtiger Parameter, da das mengenmäßige Verhältnis der Phasen untereinander stark von diesem Parameter abhängen kann (vgl. Kapitel 5.1.5 [BRI 45]). Die ermittelten Standardabweichungen sind groß und liegen in der Größenordnung der mit EDAX-Genesis bestimmten Partikeldurchmesser. Für jede Fraktion wurden noch zusätzlich der minimale und der maximale Korndurchmesser angegeben. Bei den Minima fällt eine diskrete Häufung identischer Durchmesser auf, die auf die festgelegte Auflösung (2048 auf 1600 Bildpunkte) der für die Bildanalyse verwendeten Aufnahmen zurückzuführen ist. In Abbildung 6.8 ist exemplarisch die Aufnahme der

*Mineralname: Bassanit

Feinfraktion ($< 2 \mu\text{m}$) des in Wasser aufgearbeiteten Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2 derart dargestellt, wie sie für die Bildanalyse verwendet worden ist.

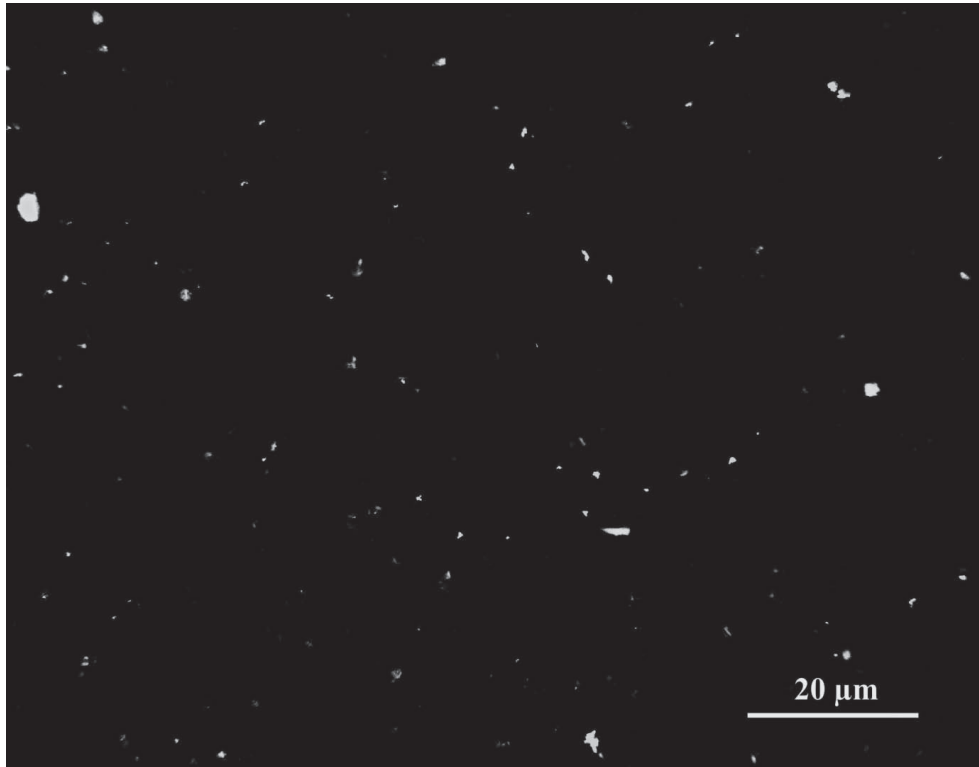


Abb. 6.8: Exemplarische Aufnahme zur der Bestimmung der Partikeldurchmesser mit der BA-Software EDAX Genesis

Die Länge der Bildunterkante beträgt hierbei 0,1077 mm. Bei Betrachtung der mittleren, der minimalen und maximalen Korndurchmesser zeigt sich, dass die größten Werte in der Regel auch den größten Kornfraktionen, d. h. $> 63 \mu\text{m}$, zuzuweisen sind. Eine Ausnahme bildet lediglich die Kornfraktion $2 - 63 \mu\text{m}$ des Systems $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2 mit Wasseraufarbeitung. Der maximale Korndurchmesser ist hierbei minimal größer als für die Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ dieses Systems.

Grundsätzlich muss jedoch konstatiert werden, dass die mittleren Korndurchmesser für alle Kornfraktion allesamt von gleicher Größenordnung sind. Somit wird deutlich, dass insbesondere die Fraktionen $> 2 \mu\text{m}$ trotz Kornfraktionierung mittels Siebung und Atterbergverfahren stark agglomeriert vorliegen. Durch diese weiter oben im Text beschriebene Form der Probennachbereitung ließen sich diejenigen Korngrößen ermitteln, die anschließend Eingang in die Quantifizierung der sekundären Phasen unter Berücksichtigung der Brindley Korrektur [BRI 45] fanden.

Tab. 6.1: Partikeldurchmesser der mit Zinkit versetzten Kornfraktionen

Bildanalysedaten – EDAX Genesis					
Korn- fraktion [µm]	Durch- messer [µm]	Standard- abweichung [µm]	Partikel- anzahl	Durchmesser MAX [µm]	Durchmesser MIN [µm]
System UAl _x -Al in Lauge 2, Isopropanol					
< 2	0,41	0,40	651	2,99	0,12
2 - 63	0,38	0,42	723	5,01	0,12
> 63	0,95	1,12	958	16,71	0,36
System UAl _x -Al in Lauge 2, Wasser					
< 2	0,41	0,32	1116	3,01	0,12
2 - 63	0,65	0,66	196	5,40	0,12
> 63	0,85	1,00	1424	16,90	0,36
System U ₃ Si ₂ -Al in Lauge 2, Isopropanol					
< 2	0,40	0,65	1559	4,62	0,12
2 - 63	0,46	0,78	1340	5,94	0,12
> 63	0,99	1,11	774	16,65	0,36
System U ₃ Si ₂ -Al in Lauge2, Wasser					
< 2	0,35	0,69	1011	3,94	0,12
2 - 63	0,44	0,81	1062	9,95	0,12
> 63	0,76	0,99	875	8,87	0,36
System UAl _x -Al in Mont Terri, Isopropanol					
< 2	0,63	0,76	708	4,46	0,23
2 - 63	0,80	0,96	444	7,63	0,23
> 63	1,24	1,20	590	8,91	0,36

Insbesondere für die mittlere Kornfraktion ist es diesem Zusammenhang schwierig, einen diskreten korrekten Wert für den Partikeldurchmesser anzugeben, da es sich hierbei um ein Korngrößenspektrum von 2 bis 63 µm handelt.

6.2 Ergebnisse der XRD-Untersuchungen der Korrosionsprodukte aus den Autoklavexperimenten

6.2.1 Allgemeine Hinweise zur Ergebnisdarstellung

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der zentralen Methode dieser Arbeit, der XRD-Analytik, sowohl qualitativ als auch quantitativ dargelegt. In allen dargestellten Diffraktogrammen wurde die gemessene Intensität über den Beugungswinkel 2θ aufgetragen. Bei den in den Kapiteln 6.2.2 bis 6.2.4 besprochenen Proben handelt es sich um die aus den Autoklaven gewonnenen Feststoffe, die im Zuge der anschließenden Korngrößen separierung mittels Siebung und der Atterbergmethode in die Kornfraktionen $> 63 \mu\text{m}$, $2 - 63 \mu\text{m}$ und $< 2 \mu\text{m}$ aufgeteilt wurden. Für die Separierung der Partikel $< 2 \mu\text{m}$ und $2 - 63 \mu\text{m}$ gemäß der Sedimentationsmethode nach Atterberg wurden die Ansätze der Korrosionsversuche sowohl mit Wasser, Aceton als auch Isopropanol als Sedimentationsmedium aufgearbeitet. Auf die Beschreibung der Versuchsdurchführung mit Aceton wird in dieser Arbeit verzichtet, da die mit diesem Sedimentationsmedium aufgearbeiteten Proben nicht in geeigneter Weise für die XRD-Analytik zu präparieren waren. Es kam nach der Probenpräparation zur Aufwölbung der Proben, sodass die für Messung notwendige Einhaltung der parafokussierenden Bragg-Brentano-Geometrie in der Folge nicht mehr gewährleistet werden konnte. In nachfolgender Tabelle 6.2 sind die Massenausbeuten der sekundären Phasen in Abhängigkeit von der Korngröße zusammengefasst.

Tab. 6.2: Massenausbeute der sekundären Phasen

		System					
Korngröße [μm]		U ₃ Si ₂ -Al/L2		UAl _x -Al/L2		UAl _x -Al/MT	
		Masse [g]	Masse [%]	Masse [g]	Masse [%]	Masse [g]	Masse [%]
Isopropanol	< 2	0,6388	20,32	0,5320	31,15	0,4267	59,19
	2 -63	0,2587	8,23	0,2370	13,88	0,1776	24,64
	> 63	2,2469	71,46	0,9388	54,97	0,1166	16,17
	Gesamt	3,1444	100,00	1,7078	100,00	0,7209	100,00
Wasser	< 2	0,712	36,95	0,1881	21,00	---	---
	2 -63	0,371	19,25	0,3198	35,70	---	---
	> 63	0,8441	43,80	0,3880	43,31	---	---
	Gesamt	1,9271	100,00	0,8959	100,00	---	---

Das nachfolgende Balkendiagramm in Abbildung 6.9 zeigt den Inhalt der Massenausbeute der sekundären Phasen in graphisch aufbereiteter Form. Für das System UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung wurden die sekundären Phasen nur mit Isopropanol aufbereitet.

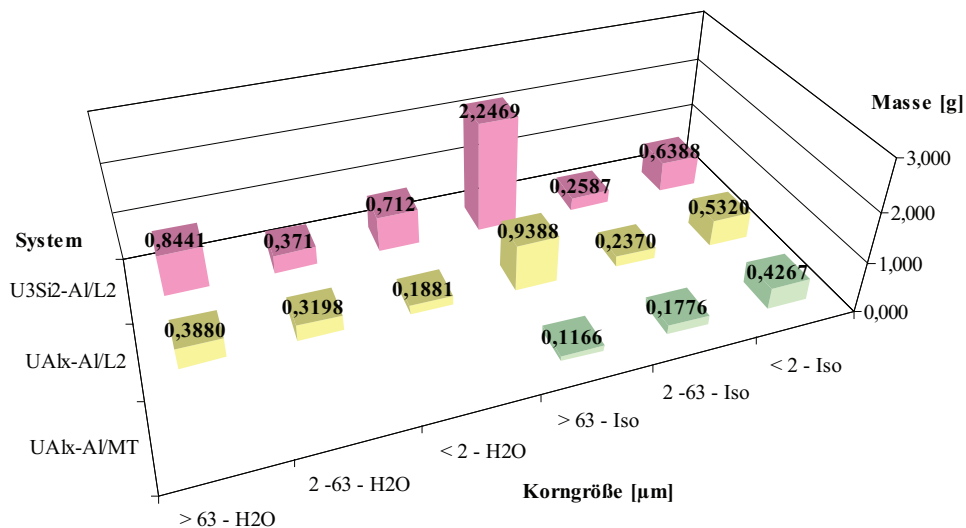


Abb. 6.9: Massenausbeute an sekundären Phasen aus den Autoklavexperimenten

Die größte Ausbeute an sekundären Phasen ist im Regelfall immer für die Kornfraktion $> 63 \mu m$ erzielt worden. Die Beobachtung gilt jedoch nicht für das System UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung, in dem für die Feinfraktion $< 2 \mu m$ die größte Ausbeute erhalten wurde.

Um eine zuverlässige qualitative Aussage über die kristallinen Bestandteile zu erhalten, wurden alle gemessenen Proben mit einer abgewogenen Menge Zinkit (Zinkoxid) als internen, jedoch nicht zertifizierten Standard versetzt und ein zweites Mal unter identischen Bedingungen gemessen (siehe Anhang C Originaldiffraktogramme). Diese Vorgehensweise dient dazu, eventuelle Präparathöhenfehler* mittels der Auswertesoftware DiffracPlus EVA zu korrigieren und somit den beobachteten Reflexen der verschiedenen kristallinen Phasen exakte 2θ bzw. d -Werte zuzuordnen. Für diese Referenzierung auf den Proben beigemischten Zinkitstandard wurde der PDF-2-Karteneintrag 00-036-1451 verwendet.

Um die Anschaulichkeit sowie die Sachverhalte der Ergebnisse in den Diffraktogrammen zu erhöhen, wurden mittels der bereits oben erwähnten Auswerte Software DiffracPlus EVA im Bedarfsfall Untergrundkorrekturen durchgeführt, Intensitätsskalierungen verändert, d. h.

*Die Präparathöhenfehlerkorrektur mittels DiffracPlus EVA erfolgt in Intervallschritten, sodass aufgrund dieser Softwarewertediskretisierung der ausgegebene Fehler für verschiedene Messungen den identischen Wert aufweisen kann.

überhöht, um Reflexlagen der Nebenphasen mit geringer Beugungsintensität hervorzuheben, Diffraktogramme segmentiert und auf relevante aussagekräftige 2θ -Bereiche beschränkt. Da bei der Auswertung der Diffraktogramme die beobachtbaren Reflexlagen einer größeren Zahl von PDF-2-Datenbankeinträgen zugeordnet werden konnten, wurden in den dazugehörigen Abbildungen der Diffraktogramme Verbindungen mit ähnlichem Chemismus und mit gemeinsamen strukturellen Merkmalen farblich einheitlich zusammengefasst:

- LDH-Strukturen: Rot
- Al-Hydroxide: Grün
- Fe-Hydroxide: Blau

Eine umfassende Zusammenstellung aller Originaldiffraktogramme der Autoklavexperimente neben einigen Rietveld-Plots findet sich zusätzlich in den Anhängen B und C.

Für die übersichtliche Darstellung der Diffraktogramme in den abgebildeten Rietveld-Plots der quantitativen Phasenanalyse wurden vorhandene gemeinsame grafische Elemente farblich einheitlich formatiert:

- Zinkitstandard: Magenta
- Untergrund bzw. Differenz^{*}: Grün
- Gesamtdiffraktogramm gerechnet: Violett
- Gesamtdiffraktogramm gemessen: Kreuz schwarz
- Differenz[†] zw. gerechnetem und gemessenen Gesamtdiffraktogramm: Dunkelgrau bzw. Grün
- Einzelphasen: Farbe mineralphasenspezifisch

Die für die Quantifizierung benutzten Strukturmodelle finden sich im Anhang E „Strukturen“ mit Abbildungen und den dazugehörigen Gitterparametern sowie der ICSD-Nummer wieder. Viele dieser Modelle sind zudem Bestandteil der Strukturdatenbank des BGMN-Programmpakets und beinhalten bereits Werte für die Temperaturfaktoren, die einen Einfluss auf die beobachtete Reflexintensität haben. Für die Quantifizierung der sekundären Phasen wurde dabei auf diese Werte zurückgegriffen. Den Temperaturfaktoren wurde es im Rahmen der Rietveldrechnung gestattet, innerhalb vorher festgelegter Intervalle zu variieren. Der Realstrukturparameter, der eventuell vorhandene Gitterverzerrung beschreibt, wurde für die Quantifizierung der sekundären Phasen nicht berücksichtigt. In Anhang F sind die Ergebnisausgaben der Quantifizierung für die Autoklavenexperimente aufgeführt.

^{*}In den Solovoyovdiagrammen wird der Differenzkurve auch die grüne Farbe zugewiesen.

[†]Die Differenzkurven der Rietveldprogramme werden im Gegensatz zu den Solovoyovdiagrammen anders ermittelt und sind daher dunkelgrau.

Im Anhang H sind die Molmassen der Korrosionsprodukte der Autoklavexperimente aufgeführt. Die Molmassen wurden verwendet, um eine Massenbilanz derjenigen Elemente aufzustellen, die im größeren Umfang sowohl die Edukte als auch die kristallinen sekundären Phasen aufbauen. Relevant sind hierbei die Elemente Uran, Aluminium, Magnesium, Eisen und Silizium. Ergänzend wurde auch noch der Schwefel bilanziell betrachtet.

6.2.2 System UAl_x -Al in Lauge 2

6.2.2.1 UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol

In dem in Abbildung 6.10 dargestellten Diffraktogramm der kleinsten ($< 2 \mu m$) der mit Isopropanol aufbereiteten Kornfraktion sind sechs verschiedene sekundäre Phasen als Korrosionsprodukte zu beobachten. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurde sowohl die Intensität (y-Achse) im Quadratwurzelmaßstab skaliert als auch das Diffraktogramm in zwei Teile von $5^\circ - 38^\circ$ und $38^\circ - 71^\circ$ 2θ segmentiert. Die Präparathöhenfehlerkorrektur beträgt $0,297 \text{ mm}$. Als Hauptphase wurde der Lesukit (grün), ein Aluminiumchlorohydrat, identifiziert, dessen Reflexlagen mit zwei passenden PDF-Karteneinträgen unterlegt wurden.

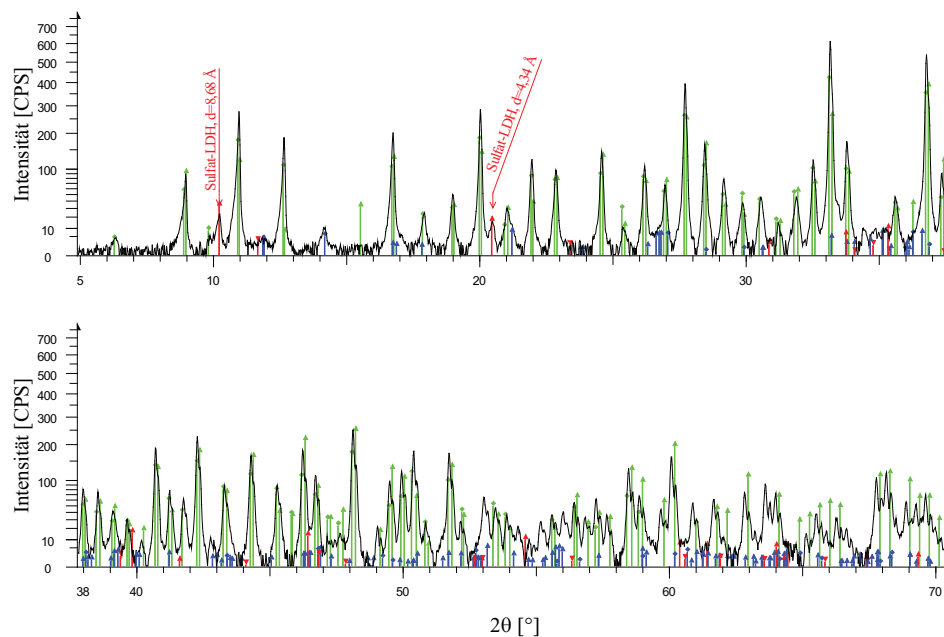


Abb. 6.10: Phasen im System UAl_x -Al – Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol

Als weitere beobachtbare Phase ist die LDH-Struktur Hydrotalkit (3R-Typ) vorhanden, (siehe Anhang E „Strukturen“, Abbildung E17) die mit rot markiertem PDF-2-Karteneintrag

unterlegt wurde. Als dritte Verbindungsspezies wurden Eisenoxyhydroxidverbindungen identifiziert, deren Reflexlagen im Diffraktogramm mit blau markierten PDF-2-Karteneinträgen unterlegt wurden. Im Detail konnten die Mineralphasen Akaganeit, Goethit und Lepidokrokit beobachtet werden.

Eine weitere Verbindung mit vermuteter Schichtstruktur des LDH-Typs ist im Diffraktogramm zu beobachten. Diese Annahme begründet sich damit, dass der zugehörige Reflex bei ca. $10,18^\circ 2\theta$ den doppelten Abstand (ca. 8,68 Å) der atomaren Netzebenen des Reflexes bei ca. $20,44^\circ 2\theta$ (ca. 4,34 Å) aufweist und beide Reflexlagen in der für diese Verbindungsklasse typischen Weise sehr prominent hervortreten (vgl. Abbildung 6.10). Der beobachtete Zuwachs des Schichtabstands ist mit dem Einbau des tetraedischen Sulfatanions in die Zwischenschicht zu erklären und stimmt gut mit den in der Literatur genannten Schichtabstand für sulfathaltige LDH-Verbindungen überein [RIV 01]. Die beobachteten Reflexe können gegenwärtig lediglich den PDF-2-Datenbankeinträgen des Zinco-woodwardits als dokumentierter Verbindung zugeordnet werden. Mit der Software DiffracPlus EVA wurden die Reflexlagen (rot) der Referenzkarte 01-070-6422 mit der „Tune Cell“-Funktion* den im Diffraktogramm beobachteten Reflexen überlagert. Ein Strukturmodell des Zinco-woodwardits von [WIT 00] ist im Anhang E „Strukturen“ in Abbildung E27 abgebildet.

In den nachfolgenden Rietveldberechnungen wurde zur quantitativen Abschätzung die LDH-Struktur des Zinco-woodwardits mit Sulfat in der Zwischenschicht verwendet, da dieses sphärische Anion (Tetraederstruktur) den Schichtabstand in LDH-Strukturen gegenüber Chloridionen noch zusätzlich zu weiten vermag und somit die beobachtbaren Reflexe plausibel beschreibt. Für die Quantifizierung wurden die ursprünglich mit Zinkkationen belegten Atomlagen mit Magnesium besetzt, da letztere typische Kationen für Verbindungen des LDH-Typs darstellen [MIY 77, WIT 00] und bei dem gegebenen Chemismus für die Autoklavenexperimente kein Zink gegenwärtig ist [vgl. Kapitel 4, Tabelle 4.1].

Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.3 gegeben. Neben der Identifizierung der Phasen ist es im Weiteren wichtig, auch eine mengenmäßige Abschätzung zu treffen. Bei einer möglichen Freisetzung von Radionukliden aufgrund der Gebinde- und Brennstoffkorrosion durch den mobilisierenden Angriff der in Endlagern möglichen geologischen Formationswässer können die neugebildeten stabilen sekundären Phasen in Abhängigkeit vor allem von ihrer Quantität eine

*Mit der Tune-Cell-Funktion ist es möglich, Reflexlagen der PDF-2-Datenbank in Abhängigkeit von den Gitterparametern oder hkl-Reflexen derart zu verändern („tunen“), um sie im Diffraktogramm mit beobachtbaren Reflexen zu überlagern. Diese Funktion eignet sich daher gut, um Mischkristallreihen zu charakterisieren, bei denen sich in Abhängigkeit vom Grad der Elementsubstitution Reflexverschiebung im Diffraktogramm ergeben.

Ergebnisse

Rückhaltung erwirken bzw. eine weitere Ausbreitung radioaktiver Substanzen bereits im Nahfeld verzögern.

Tab. 6.3: Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.9
Lesukit	$Al_2Cl(OH)_5 \cdot 2H_2O$	00-031-0006 00-050-1640	grün
LDH – Hydrotalkit [§]	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$	01-089-0460	rot
LDH – Sulfathaltig (Zincowoodwardit)*	$(Zn_{0,625}Al_{0,375})(OH)_2(SO_4)_{0,188}$	01-070-6422	
Lepidokrokit	$FeO(OH)$	01-070-8045	blau
Goethit	$FeO(OH)$	01-081-0462	
Akaganeit	$FeO(OH)$	00-034-1266	

Zusätzlich können in den Endlagerstollen eingebrachte Migrationsbarrieren, bestehend aus eben den sekundären Phasen analogen, im großtechnischen Maßstab hergestellten Verfüllmaterialien, die Rückhaltung ergänzend unterstützen.

Die quantitative Abschätzung erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mit der Rietveldmethode (vgl. Kapitel 5.1.5). Grundvoraussetzung ist hierfür das Vorliegen der kristallographischen Strukturen bzw. von plausiblen Modellen, die den Kristallstrukturen der identifizierten Phasen zugrunde liegen. Bis auf die Kristallstruktur von Lesukit sind die Strukturen aller im Rahmen dieser Arbeit identifizierten Phasen bekannt und wurden aus der Kristallstrukturdatenbank ICSD[†] bezogen (vgl. Anhang E „Strukturen“). In der Folge soll daher die Entwicklung eines plausiblen Strukturmodells für den Lesukit beschrieben werden.

6.2.2.2 Strukturmodellentwicklung für Lesukit

Abbildung 6.10 zeigte deutlich, dass in der Kornfraktion $< 2 \mu m$ der Lesukit als dominierende Phase auftritt. Um diese Verbindung quantitativ in dieser wie in den übrigen Fraktionen, in denen er zu beobachten ist, gut mit der Rietveldmethode abschätzen zu können, ist die Kenntnis der kristallographischen Struktur notwendig.

[§]Das Carbonat in der Strukturformel bezieht sich auf den PDF-2-Eintrag. Das Carbonat kann aufgrund der anaeroben Versuchsdurchführung nicht vorhanden sein und ist durch H_2O oder OH^- ersetzt. Dies gilt für alle Kornfraktionen.

*Annahme: Die Zinkposition wird von Magnesium besetzt.

[†]Inorganic Crystal Structure Database

Es zeigte sich, dass im Gegensatz zu allen anderen identifizierten Phasen hierzu bislang kein Strukturmodell existiert. Bis dato war bekannt, dass die PDF-Datenbankeinträge Lesukit dem kubischen Kristallsystem zuordnen. Übereinstimmend ist im Detail die Raumgruppenzuordnung (RG 229 – Im-3m) sowie die Gitterkonstante a , die mit ca. 19,8 Å beziffert wird [VER 97, WIT 97]. Abbildung 6.11 zeigt einen Diffraktogrammvergleich der Autoklavenprobe und einer natürlichen Probe von Kamchatka, die sich bei vulkanischen Exhalationen bildet und von Vergasova [VER 97] erstmalig als Mineral beschrieben wurde. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurde die Intensität im Quadratwurzelmaßstab skaliert und der dargestellte 2θ -Bereich von 7° bis 31° und von 31° bis 55° segmentiert. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass sich der natürlichen Probe zusätzliche Reflexe der für Vulkanismus ortstypischen Minerale Augit (blau – PDF-2: 01-072-7141) und Plagioklas (grün – PDF-2: 01-083-1417) zuordnen lassen. Der rot unterlegte PDF-2-Datenbankeintrag 00-031-0006 zeigt aber deutlich, wie gut die Reflexlagen des Lesukits für beide Proben übereinstimmen.

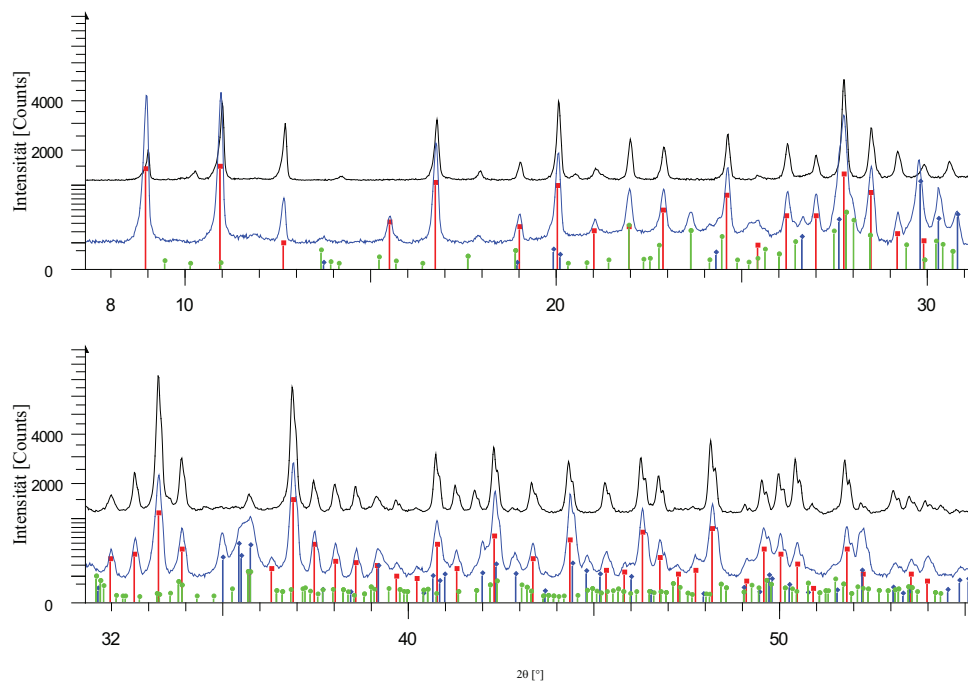


Abb. 6.11: Vergleich zwischen Lesukit aus Kamchatka (blau) und dem Autoklavenexperiment (schwarz)

Bestätigt wird diese kristallographische Zuordnung durch die morphologische Charakterisierung im REM [WIT 97]. Eigene REM- (vgl. Kapitel 6.1, Abbildung 6.1) und TEM-Untersuchungen (siehe Abbildung 6.12 a)) stützen diese Beobachtungen. Mittels EDX-

Analyse (vgl. Kapitel 6.1) wurde zudem der in der Literatur angegebene Chemismus (vgl. PDF-2-Einträge 00-031-0006 und 00-050-1640) bestätigt. Es handelt sich bei Lesukit um ein Aluminiumchlorohydrat. Die TEM-Analytik wurde zudem angewandt, den strukturellen Aufbau dieser Kristalle hochauflösend zu betrachten.

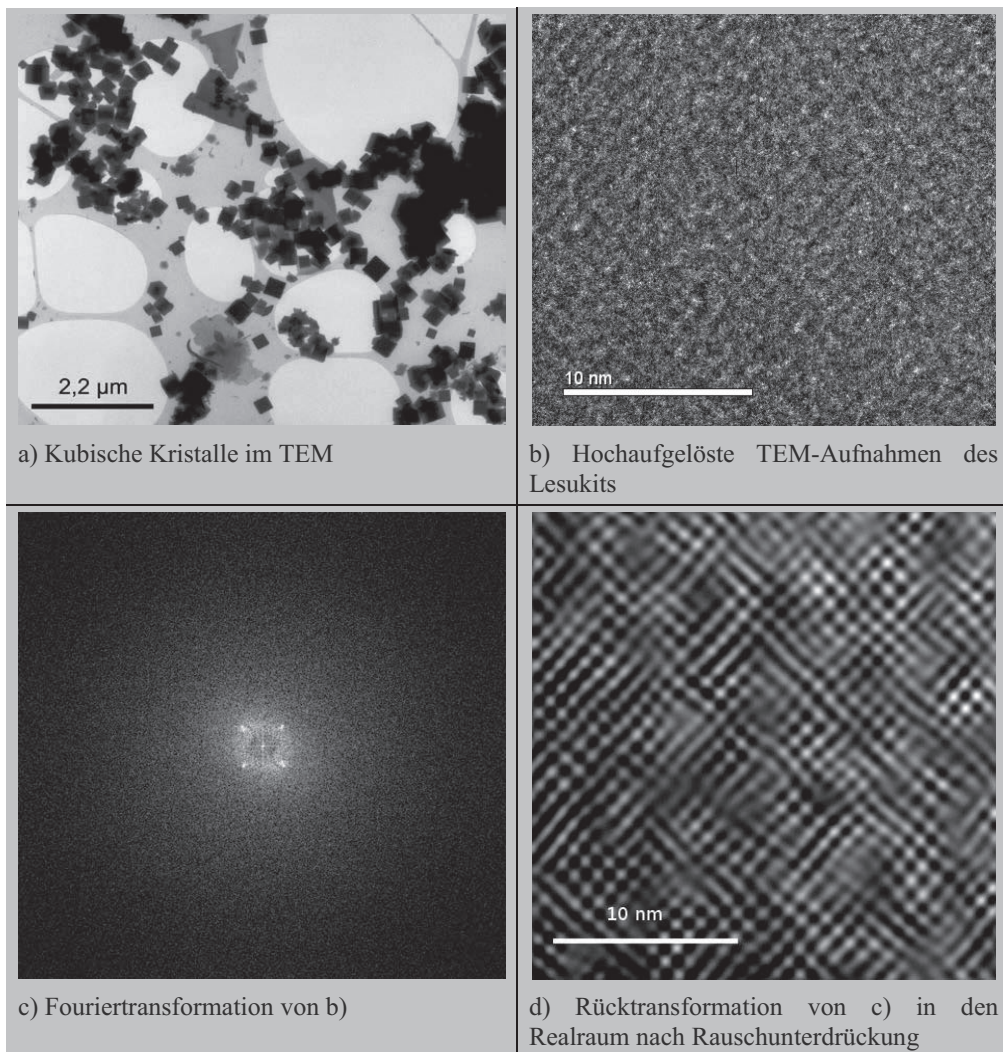


Abb. 6.12: Elektronenbeugungsanalysen von Lesukit

In der dazugehörigen Aufnahme in Abbildung 6.11 b) ist ein quadratisches Grundmuster zu erkennen, das als weiteres Indiz gewertet werden kann, um die Größe des Gitterparameters a von ca. 2 nm zu erklären.

Um diese Aussage zu stützen, wurde von der in Abbildung 6.12 b) dargestellten hochauflösten TEM-Aufnahme eine Fouriertransformation zur Rauschunterdrückung unter

Zuhilfenahme der ENVI-Software durchgeführt (siehe Abbildung 6.12 c)). Das Resultat nach erfolgter Rücktransformation in den Realraum zeigen die Abbildungen 6.12 d) sowie 6.13. Letztere ist eine überhöhte 3D-Darstellung von 6.12 d). Eine sich daran anschließende Bestimmung der Distanz in Blickrichtung [100] zwischen den beobachtbaren Maxima ergab ca. 1 nm [LIS 11]. Dieser Wert entspricht der Größenordnung, die zwischen zwei $\text{Al}_{13}\text{O}_{40}$ -Kegginmolekülen zu erwarten ist. Für [110] ergibt sich damit eine Entfernung von ca. 1,4 nm (vgl. Abbildung 6.13).

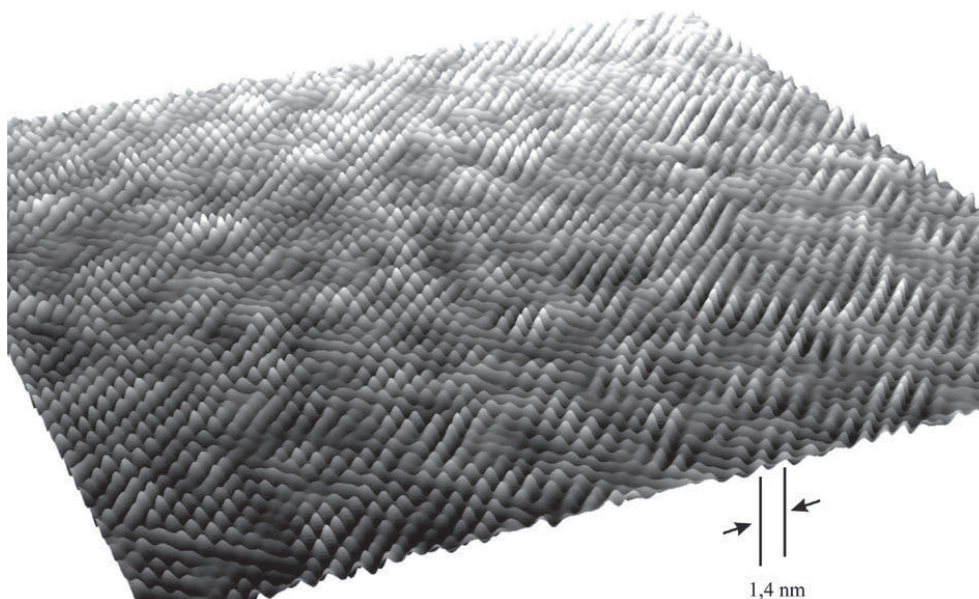


Abb. 6.13: 3D-Überhöhung der rauschreduzierten HRTEM-Aufnahme der Abb. 6.12 d)

Ergänzend wurde hierzu auch an den kleinen kubischen Kriställchen Elektronenbeugung versucht, um so Strukturinformation zu erhalten, die die tatsächliche Anordnung der Atome in dieser Verbindung widerspiegeln. Es zeigte sich jedoch, dass diese Substanz im Rahmen dieser hochenergetischen Analytik eine ungenügende Strahlstabilität aufwies, sodass der gewonnene Datensatz des reziproken Raums im Gegensatz zu der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 6.12 d) nicht die Qualität aufwies, um anhand dieser Elektronenbeugungsdaten die genaue Struktur zu bestimmen. Ergänzende Bemühungen, die Struktur des Lesukits zu lösen, umfassten die Indizierung der beobachteten Reflexe in dem dazugehörigen Pulverdiffraktogramm mittels des LSI-Verfahrens [COE 03]. Als primäres Ergebnis der durchgeführten Indizierung wurde ein Gitterparameter von 19,8154 Å ermittelt, der in sehr guter Übereinstimmung ist mit den aus der Literatur bekannten Daten ([VER 97]: 19,824 Å bis 19,878 Å, [WIT 97]: 19,841 Å). Abbildung 6.14 zeigt im Detail eine Auftragung der

Qualität – GOF („Goodness of Fit“) – der insgesamt 3000 Lösungen über dem Zellvolumen in Kubik-Ångström der Elementarzelle in logarithmischer Skalierung. Als beste Lösung wurde die Raumgruppe I23 (197) ermittelt. Der relevante Diagrammbereich wurde in dieser Abbildung nochmalig (grün umrandeter Bildbereich) vergrößert hervorgehoben. Die Skalierung des Zellvolumens in Kubik-Ångström ist in dieser vergrößerten Darstellung jedoch linear aufgetragen.

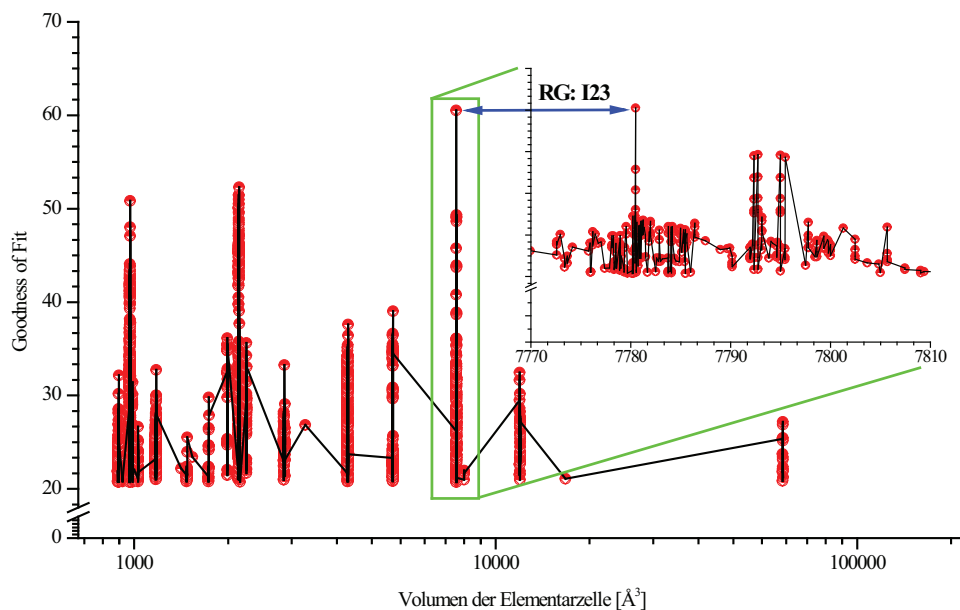


Abb. 6.14: Resultat der Indizierung der Lesukitreflexe (vgl. Abbildung 6.9)

Ein anschließend durchgeführter Pawley-Fit* [PAW 81] des Diffraktogramms der Feinfraktion < 2 μm , in der Lesukit nahezu ausschließlich als einzige kristalline Phase deutlich auftritt, bestätigt unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der LSI-Analyse zusätzlich diese Annahme mit einem niedrigen Rwp von 9,0. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Da einige wenige Reflexe anderen Phasen in dieser Fraktion zuzuordnen sind (vgl. Tabelle 6.3 und Abbildung 6.10), wurden diese für den Pawley-Fit ausgespart. Im Detail blieben hierbei die 2θ -Bereiche $20,40^\circ$ bis $20,80^\circ$ und $34,80^\circ$ bis $35,50^\circ$ für die Berechnung unberücksichtigt. Der 2θ -Bereich von $9,5^\circ$ bis $10,5^\circ$ wurde testweise nicht ausgeschlossen. Der in diesem Bereich beobachtbare Sulfat-LDH-Reflex bei ca. $10,18^\circ$ (vgl.

*Bei einem Pawley-Fit werden lediglich Gitterparameter, Raumgruppe sowie geeignete Funktionen zur Beschreibung des Reflexprofils vorausgesetzt. Letzteres ergibt sich in dieser Arbeit durch die diffraktometerspezifischen Fundamentalparameter (Röhrenspektrum und Gerätegeometrie). Da die Positionen der Atome (Streuer der Röntgenstrahlung) nicht bekannt bzw. nicht notwendig sind, können die bei einem Pawley-Fit bestimmten Reflexintensitäten Rückschlüsse auf die jeweiligen Strukturfaktoren F_{hkl} liefern.

Abbildung 6.10) wurde daher richtigerweise nicht angefitet, da dies mit der Raumgruppe I 23 nicht konform ist.

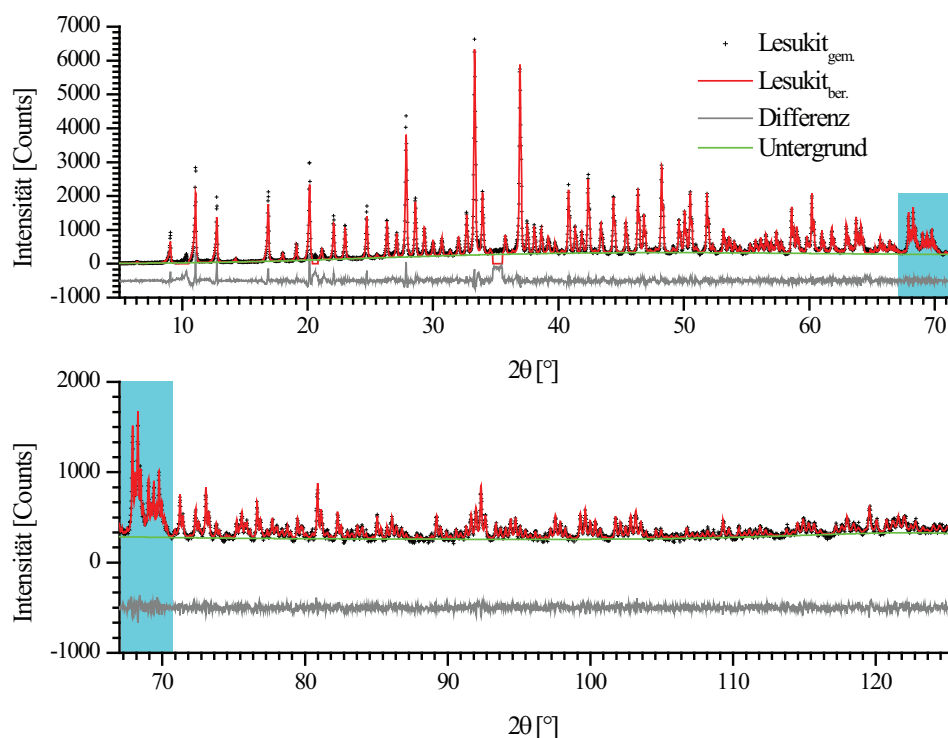


Abb. 6.15: Pawley-Fit von Lesukit aus der Feinfraktion

Um die Details des Pawley-Fits hervorzuheben wurde, der Graph zweifach segmentiert und anschließend im zweiten, d.h. unteren Graphen bezüglich der Intensität herunterskaliert. Die Überlappungsbereiche bei ca. 70° 2θ in Abbildung 6.15 wurden mit blauen Rechtecken kenntlich gemacht.

Von Pentinghaus [PEN 08] angesetzte Versuche zur Lesukitsynthese führten zunächst zur Bildung von Natriumsulfat-Aluminiumchlorohydrat. Das dazugehörige Diffraktogramm zeigt Abbildung 6.16. Die aus der PDF-2-Datenbank (Karte 00-049-457, rot) vorgeschlagene Verbindung weist hierbei folgende chemische Formel auf: $\text{Na}(\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Die Verbindung ist kubisch und wird der Raumgruppe 216 – F-43m – zugeordnet. Der Gitterparameter wird mit 17,856 Å angegeben. Das interessante Charakteristikum dieser Verbindung ist der Formelteil „ $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ “, der eine Kegginstruktur nahelegt. Kegginmoleküle gehören generell zu den Polyoxometallaten. Moleküle mit dieser Formelschreibweise haben ungefähr einen Durchmesser von 9 bis 10 Å.

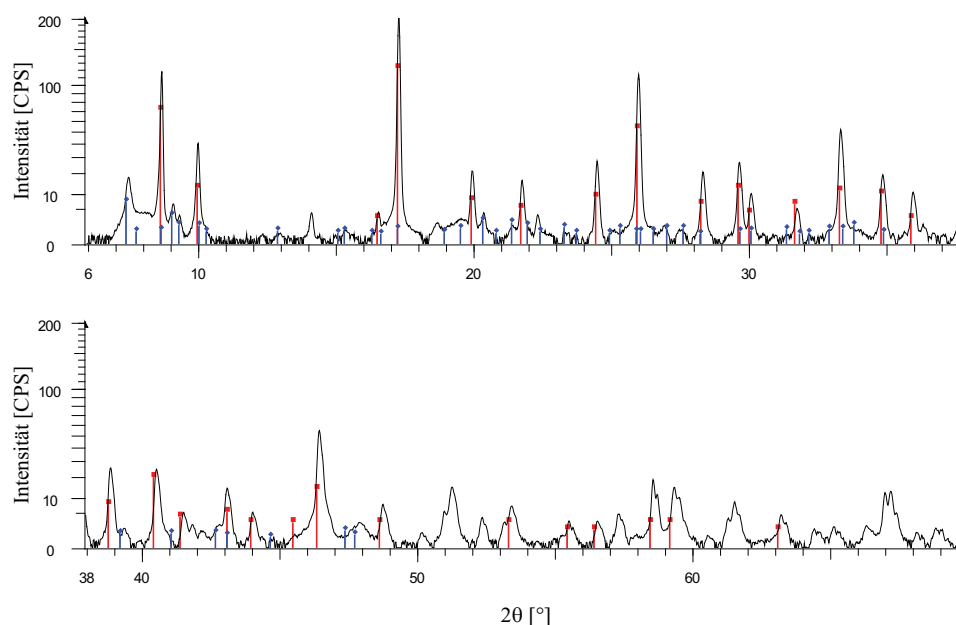


Abb. 6.16: Diffraktogramm von Na-Sulfat-Keggin-Verbindungen [PEN 08]

Im zweifach von 6° bis 38° und von 38° bis 70° 2θ segmentierten Diffraktogramm mit quadratwurzelskalierter Intensität in Abbildung 6.15 konnten weitere Reflexe der Verbindung $\text{Na}_{0.1}(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_{3.55} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Karte 00-048-748, blau) zugeordnet werden. Auch diese Formel weist die typische Sequenz „ $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ “ für die Kegginverbindungen auf, die jedoch im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/a$ (13) kristallisiert. Grundlegende Arbeiten zur Struktur dieser Verbindung wurden von Johansson [JOH 62] durchgeführt. Die von ihm untersuchten Kegginkristalle haben für sich betrachtet eine $F\bar{4}3m$ -Symmetrie.

Abbildung 6.17a) zeigt eine STEM-Aufnahme [KOV 07] von sich selbstanordnenden Kegginmolekülen auf Graphit. Die Synthese erfolgte dabei auch über die Bildung von $\text{Na}(\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Die im STEM gefundene Symmetrie deutet auf eine monokline Anordnung hin. In einer anderen Arbeit [POP 04], die sich mit dem Verhalten von Al-Kegginmolekülen mittels molekulardynamischen Simulationen in wässrigem Medium in Gegenwart von Chloridionen befasst, findet sich in Abbildung 6.17b) wieder und verdeutlicht damit visuell wie sich insgesamt sieben Chloridionen um das siebenfach positiv geladene $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{7+}$ -Kation anordnen, um Ladungsneutralität zu gewährleisten. Um das mögliche Verhalten von Kegginmolekülen im Festkörper zu beschreiben, wurde die ICSD-Datenbank nach relevanten bzw. strukturell vergleichbaren Verbindungen durchsucht.

Abbildung 6.17 c) zeigt hierbei die Elementarzelle von $K_6(Mo_3W_9PO_{40}) \cdot 13(H_2O)$ [LEC 95], das in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (225) kristallisiert.

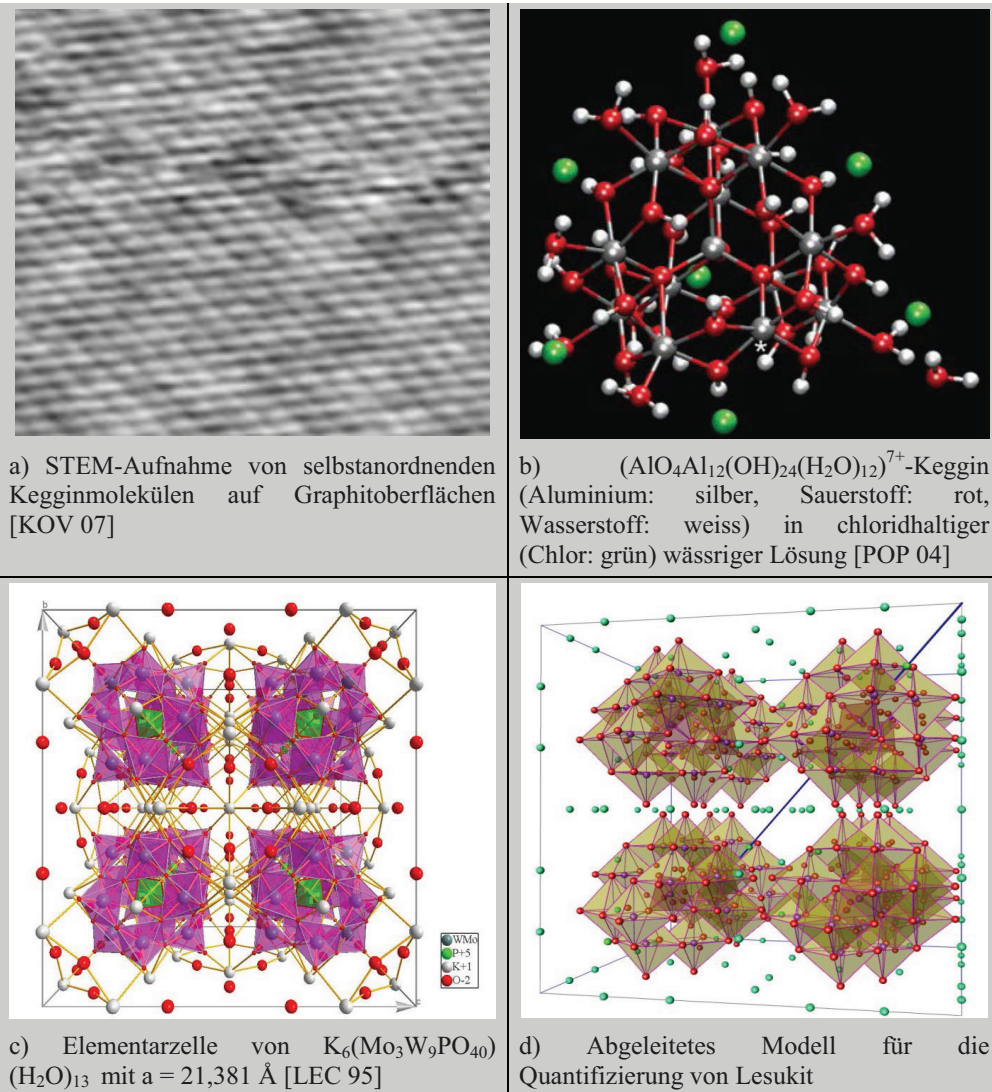


Abb. 6.17: Kegginstrukturen

Die Keggincluster befinden sich in dieser Struktur auf der Wyckoff-Position 8c, d.h. auf $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ bezüglich der Atomkoordinaten x, y und z . Auf Grundlage dieser Erkenntnisse und anschließenden Testrechnungen zwecks Tauglichkeitsprüfung wurde ein Modell entwickelt, das in der Folge für die Quantifizierung für den Lesukit verwendet wurde. In nachfolgender Tabelle 6.4 sind die verwendeten Atomlagen für Lesukit auf Grundlage der Raumgruppe 123 aufgelistet:

Tab. 6.4: Atompositionen für das Lesukitmodell

Atom/Ladung	Besetzungsdichte	Wyckoff	x	y	z
Cl-1	0,5	c	0,050	-	-
Cl-1	0,5	c	0,450	-	-
Cl-1	1	d	0,125	-	-
Cl-1	1	d	0,375	-	-
Cl-1	1	e	0,125	-	-
Cl-1	1	e	0,375	-	-
Al+3	1	c	0,500	-	-
Al+3	1	f	0,300	0,300	0,390
Al+3	1	f	0,200	0,200	0,400
Al+3	1	f	0,290	0,110	0,190
Al+3	1	f	0,110	0,300	0,195
O-2	1	c	0,295	-	-
O-2	1	f	0,300	0,200	0,200
O-2	1	f	0,470	0,300	0,300
O-2	1	f	0,300	0,385	0,385
O-2	1	f	0,200	0,390	0,300
O-2	1	f	0,395	0,195	0,300
O-2	1	f	0,200	0,200	0,470
O-2	1	f	0,395	0,110	0,200
O-2	1	f	0,390	0,195	0,105
O-2	1	f	0,110	0,290	0,290
O-2	1	f	0,100	0,195	0,195
O-2	1	f	0,110	0,110	0,295
O-2	1	f	0,035	0,195	0,290
O-2	1	f	0,195	0,025	0,295

Abbildung 6.17 d) zeigt hierbei das Modell der Elementarzelle aus einer gegenüber der [100]-Blickrichtung leicht verschobenen Perspektive. Die Abbildung der Struktur beinhaltet acht Kegginmoleküle in der Elementarzelle. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und aufgrund der Tatsache, dass die exakte Struktur ohnehin nicht bekannt ist, wurden die Wasserstoffatome in dieser Abbildung weggelassen. Für die Anwendung dieses Modells zur Quantifizierung wurde darauf geachtet, dass jedes Kegginmolekül zusätzlich sieben Chloridionen aufweist, um eine ladungsneutrale Elementarzelle zu erhalten. Die Wasserstoffatome wurden aufgrund ihres

geringen Streubeitrags zur Gesamtintensität hierfür nicht berücksichtigt. Der Startwert des Gitterparameters für die Rietveldrechnung wurde auf 19,81 Å festgelegt. Eine monokline Struktur (ICSD-Code: 417024, [SUN 06]) mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24})\text{Cl}_{15}(\text{H}_2\text{O})_{13}$ erwies sich nicht als die für den Lesukit vermutete Struktur, da trotz übereinstimmender Aluminiumanzahl keine Kegginstruktur vorliegt. In diesem Fall sind die 13 Aluminiumatome auf flächige Molekülgruppen beschränkt (vgl. Anhang E „Strukturen“, Abbildung E23). In Abbildung 6.18 ist der Rietveld-Plot der Quantifizierung für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Isopropanol < 2 µm dargestellt.

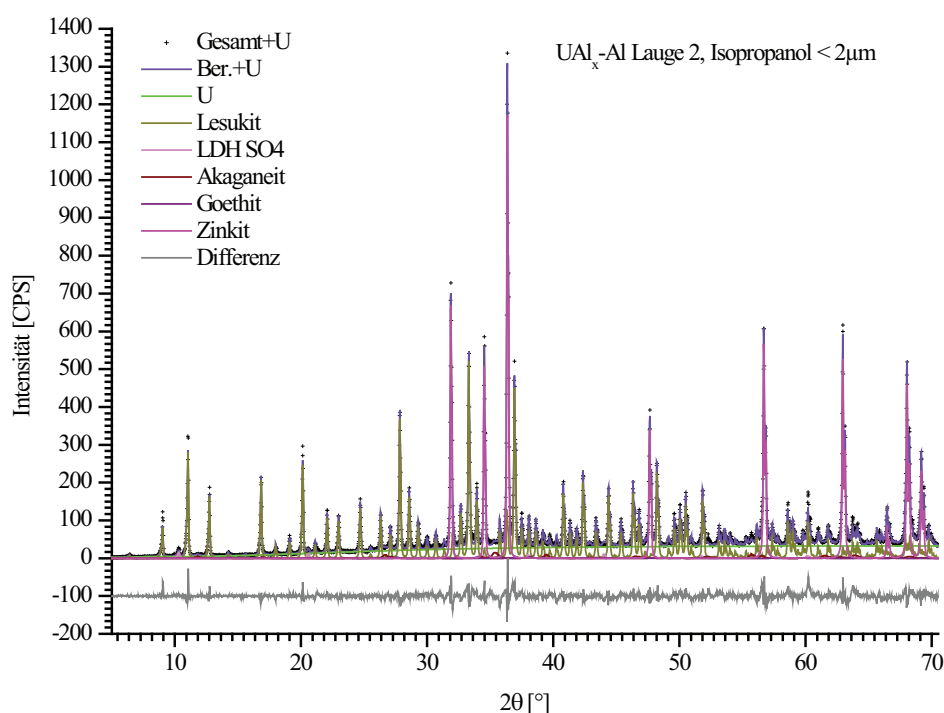


Abb. 6.18: Rietveld-Plot des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße < 2 µm, Isopropanol

Der R_{wp} -Wert liegt bei 10,18 Prozent und ist mit demjenigen des Pawley-Fits von 9,0 Prozent gut vergleichbar (vgl. Abbildung 6.14). Der Erwartungswert R_{exp} bezieht sich zu 4,03 Prozent. Damit ergibt sich für den „Goodness of Fit“ ein Wert von 2,53. Unter Verwendung des abgeleiteten Strukturmodells für den Lesukit wurde dieser gut an die gemessenen Reflexlagen angefitet (vgl. graue Differenzkurve in Abbildung 6.18), auch wenn aktuell die exakte Struktur noch nicht hinreichend bekannt ist. Wichtig für die Beurteilung der Qualität der Quantifizierung sind auch die Resultate, die für den Lesukit im Rahmen der Rietveldrechnung bestimmt worden sind. Der a-Parameter mit 19,8232(15) Å liegt in guter

Ergebnisse

Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Gleiches gilt für die Röntgendichte ρ_{Dx} , die mit $2,113 \text{ g/cm}^3$ bestimmt wurde. Ein Vergleich dieser Größen findet sich in Tabelle 6.5 wieder.

Tab. 6.5: Vergleich der Gitterparameter und Dichte von Lesukit mit Literaturwerten

	Rietveldanalyse	[VER 97]	[WIT 97]
Dichte [g/cm^3]	2,113	1,91	1,969
a [\AA]	19,8232(15)	19,824–19,878	19,841

In nachfolgender Tabelle 6.6 sind Ergebnisse der Quantifizierung für diese Fraktion zusammengefasst.

Tab. 6.6: Quantifizierung des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $< 2 \text{ }\mu\text{m}$, Isopropanol

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
Lesukit	96,31	0,32
LDH-Sulfat	1,18	0,08
Akaganeit	1,60	0,14
Goethit	0,91	0,07
Zinkit berechnet	13,71	0,22
Zinkit Einwaage	13,74	---
Amorph*	0	1,90

Als Hauptphase mit über 95 Massenprozent tritt der Lesukit auf. Akzessorisch treten sulfathaltiger LDH sowie die Eisenoxyhydroxide Akaganeit und Goethit auf. Die Reflexposition, die in der qualitativen Analyse noch dem Lepidokrokit bei $14,15^\circ 2\theta$ klar zugeordnet werden konnte, ist im Pawley-Fit und im Rietveld-Plot (vgl. Abbildung 6.15 und 6.18) nun dem Lesukit zuzuordnen. Amorphe Phasen sind in dieser Kornfraktion $< 2 \text{ }\mu\text{m}$ praktisch nicht vorhanden, da der amorphe Anteil, der neben den kristallinen Anteilen mitbestimmt wurde, in der dazugehörigen Quantifizierung mit 0 Prozent angegeben werden kann. Als weiteres Indiz für eine gute physikalisch sinnvolle Quantifizierung spricht zudem die exzellente Übereinstimmung des eingewogenen und berechneten Wertes für den zugesetzten Zinkitstandard.

*Der amorphe Anteil wurde als negativer Wert -0.003 ausgegeben. Da es keine negativen Massen gibt, wurde der amorphe Anteil mit Null beziffert.

6.2.2.3 $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol

Das in Abbildung 6.19 von 5° bis 38° und 38° bis 70° 2θ segmentiert dargestellte Diffraktogramm für die mittels Atterbergverfahren gewonnene Kornfraktion 2 – 63 μm zeigt im Wesentlichen die Phasenbestandteile, die bereits in der Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ zu beobachten waren. Die Präparathöhenfehlerkorrektur beträgt 0,092 mm. Als deutlich beobachtbare Phase wurde der Lesukit (grün) identifiziert, dessen Reflexlagen mit zwei PDF-Karteneinträgen unterlegt wurden (vgl. Tabelle 6.7). Durch die Skalierung der Intensität im Quadratwurzelmaßstab wird zudem deutlich, dass der mengenmäßige Anteil des Lesukits gegenüber den anderen beobachtbaren Phasen relativ abnimmt (vgl. Abbildung 6.10).

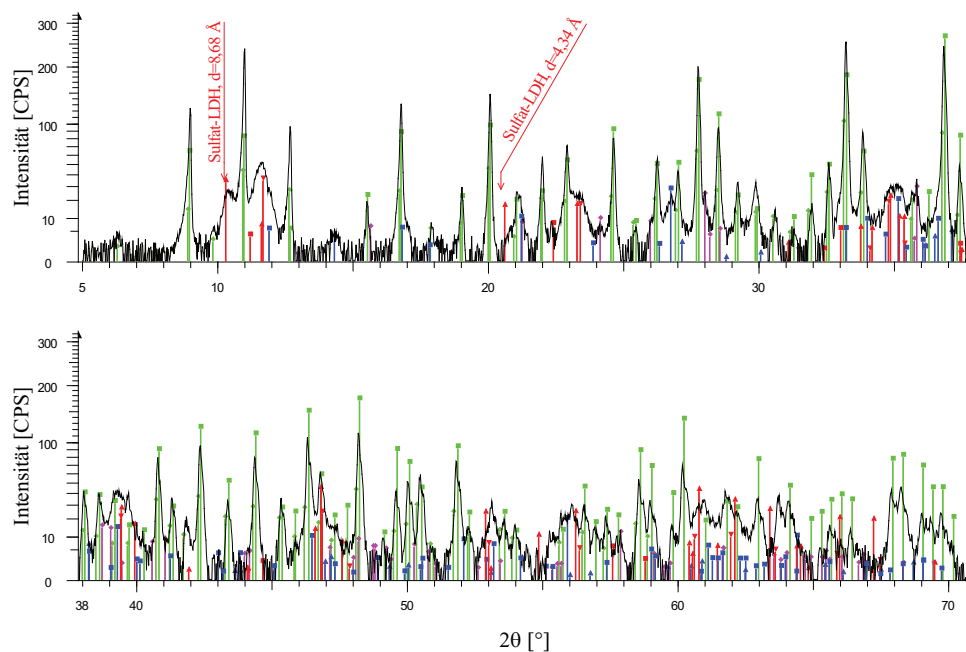


Abb. 6.19: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol

Dies zeigt sich insbesondere anhand der Basisreflexlagen ($d = 8,68 \text{ \AA}$ und $d = 4,34 \text{ \AA}$) der vermuteten Schichtstruktur mit die Gitterebenen aufweitendem Sulfat in der Zwischenschicht. Die Reflexe dieser Phase, die schon in der Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ beobachtet wurde, können gegenwärtig lediglich den PDF-2-Datenbankeinträgen des Zinco-woodwardits als dokumentierter Verbindung zugeordnet werden. Mit der Software DiffracPlus wurden die Reflexlagen (rot) der Referenzkarte 01-070-6422 mit der „Tune Cell“-Funktion den im Diffraktogramm beobachteten Reflexen überlagert. Den grundsätzlichen strukturellen Sachverhalt nach [WIT 00, MIY 77] gibt die Abbildung E27 im Anhang E „Strukturen“

wieder (vgl. auch Kapitel 6.2.2.1, Abb. 6.10). Als weitere beobachtbare Phase ist die LDH-Struktur Hydrotalkit (3R-Typ) vorhanden (vgl. Anhang E Strukturen, Abbildung E17), die mit rot markiertem PDF-2-Karteneintrag unterlegt wurde. Zudem tritt als weitere Phase des LDH-Typs der Greenrust auf, dessen Reflex bei $22,354^\circ 2\theta$ ($d = 3,97 \text{ \AA}$) ausschließlich dem entsprechenden Karteneintrag aus der PDF-2-Datenbank zugewiesen werden konnte. Diese Verbindung wird alternativ auch unter dem Mineralnamen Fougerit geführt (vgl. Anhang E „Strukturen“, Abbildung E8). Als dritte Verbindungsspezies wurden Eisenoxyhydroxidverbindungen identifiziert, deren Reflexlagen im Diffraktogramm mit blau markierten PDF-2-Einträgen unterlegt wurden. Im Detail konnten die Mineralphasen Akaganeit, Goethit und Lepidokrokit beobachtet werden. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.7 gegeben.

Tab. 6.7: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \text{ }\mu\text{m}$, Isopropanol

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.17
Lesukit	$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-031-0006 00-050-1640	grün
LDH – Hydrotalkit	$(\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	01-089-0460	
LDH – Sulfathaltig (Zincowoodwardit)*	$(\text{Zn}^*_{0,625}\text{Al}_{0,375})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,188}$	01-070-6422	rot
LDH – Greenrust	$\text{Fe}(\text{OH},\text{Cl})_{2,55}$	00-040-0127	
Lepidokrokit	$\text{FeO}(\text{OH})$	01-070-8045	
Akaganeit	$\text{FeO}(\text{OH})$	00-034-1266	blau
Goethit	$\text{FeO}(\text{OH})$	01-081-0462	
$\text{UAl}_x\text{-Brennstoff}$	UAl_4	00-0501516	magenta

Einige Reflexpositionen lassen sich zudem geringen unkorrodierten Resten des Kernbrennstoffs zuordnen. Die identifizierte Phase weist hierbei die Zusammensetzung UAl_4 auf. Das Resultat der Rietveldquantifizierung ist nachfolgend in Abbildung 6.20 dargestellt. Da es zur vorzeitigen Beendigung[†] der Rietveldrechnungen unter Anwendung des rekursiven stapelfehlgeordneten LDH-Strukturmodells kam, wurde direkt auf LDH-Strukturen aus der ICSD zurückgegriffen. Neben dem LDH-3R-Modell wurde auch das LDH-2H-Modell (vgl. Kapitel 3.5 und Anhang E „Strukturen“, Abbildungen E17 und E20) in die

*Annahme: Die Zinkposition wird von Magnesium besetzt.

[†]Die berechneten Intensitäten wurden negativ, sind physikalisch jedoch nicht sinnvoll.

Quantifizierung mit aufgenommen, um einer wahrscheinlich vorhandenen, auf diesen beiden LDH-Strukturtypen basierenden Stapelfehlordnung Rechnung zu tragen. Für die LDH-Verbindungen Greenrust und sulfalthaltiger LDH wurde diese Unterscheidung nicht getroffen, da diese Phasen nur als 3R-Typ in der ICSD beschrieben sind und nur akzessorisch auftreten. Diese Beobachtung stützt sich auf die im Diffraktogramm sichtbaren Basisreflexe, die von einer Stapelfehlordnung kaum beeinflusst werden. Diese Annahme wurde auch für alle weiteren Systeme getroffen, in denen diese LDH-Verbindungen auftreten.

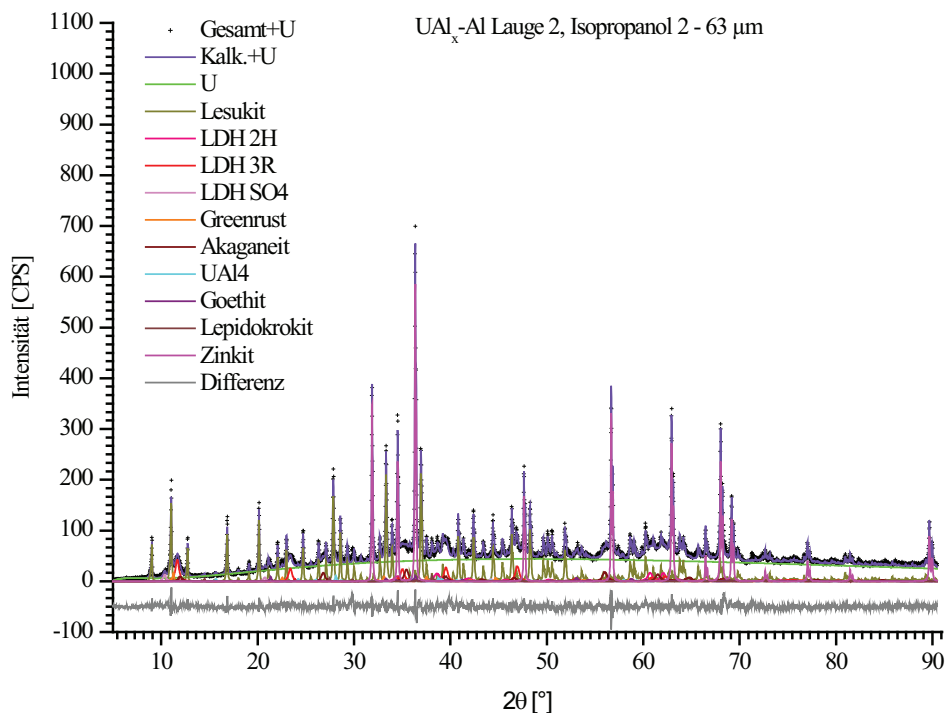


Abb. 6.20: Rietveld-Plot des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol

Der R_{wp} und der R_{exp} weisen Werte von 8,11 Prozent bzw. von 4,29 Prozent auf. Für den „Goodness of Fit“-Wert ergibt sich somit 1,89. Zur weiteren Beurteilung der guten Qualität zeigt die graue Differenzkurve in Abbildung 6.19 nur geringe Abweichungen von einer gedachten Nulllinie bei -50 CPS auf der Intensitätsskala. Die für den Lesukit ermittelten Kenngrößen Gitterparameter a und die Röntgendichte ergeben wiederum Werte, die in guter Übereinstimmung mit der Literatur liegen und liefern gegenüber der Quantifizierung für die Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$ reproduzierbare Ergebnisse. Die Röntgendichte ρ_{Dx} liegt bei $2,118 \text{ g/cm}^3$ und der Gitterparameter bei $19,8065(17) \text{ \AA}$. Die berechneten Quantitäten der beobachteten Phasen sind in nachfolgender Tabelle 6.8 zusammengefasst.

Tab. 6.8: Quantifizierung des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
Lesukit	64,10	1,17
LDH 2H-Typ	10,59	1,59
LDH 3R-Typ	14,03	0,88
LDH-Sulfat	1,99	0,12
Greenrust	0,84	0,09
Akaganeit	3,82	0,25
Goethit	0,71	0,08
Lepidokrokit	0,27	0,05
UAl_4	0,24	0,05
Zinkit berechnet	8,54	0,25
Zinkit Einwaage	8,57	---
Amorph	3,40	3,10

Als nach wie vor dominante Phase tritt hierbei der Lesukit mit ca. 64 Massenprozent auf. Der Gewichtsanteil der LDH-Verbindungen macht in der Summe etwa 30 Massenprozent aus. Die Eisenoxyhydroxide Akaganeit, Goethit sowie Lepidokrokit treten eher untergeordnet auf. Gleiches gilt auch für die erstmalig zu beobachtende Kernbrennstoffphase UAl_4 . Der amorphe Phasenanteil ist gegenüber der Feinfraktion $< 2 \mu\text{m}$ kaum angewachsen und weist lediglich 3,40 Massenprozent auf. Allerdings ist dies aufgrund des hohen Fehlers (vgl. Tabelle 6.8) nicht deutlich signifikant. Als weiteres Indiz für die gute Quantifizierung ist die hervorragende Übereinstimmung zwischen der berechneten (8,54 Massenprozent) und der tatsächlich eingewogenen (8,57 Massenprozent) Menge an Zinkit als internen Standard zu werten.

6.2.2.4 $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol

Der Phasenbestand der gröbsten ausschließlich mittels Siebung gewonnenen Korngrößenfraktion $> 63 \mu\text{m}$ ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Vor der Phasenidentifizierung wurde eine Präparathöhenfehlerkorrektur des von 5° bis 45° und von 45° bis 85° 2θ segmentierten Diffraktogramms von $0,297 \text{ mm}^*$ durchgeführt. Die Ordinate wurde in üblicher

*Der Präparathöhenfehler dieser Kornfraktion hat den identischen Wert wie derjenige für die Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$. Ursache hierfür ist die Wertediskretisierung der DiffracPlus EVA-Software, mit der diese Größe ermittelt wurde (vgl. Kapitel 6.2.1).

Form im Quadratwurzelmaßstab skaliert, sodass Reflexlagen geringerer Intensität deutlicher über dem Untergrund erkennbar werden.

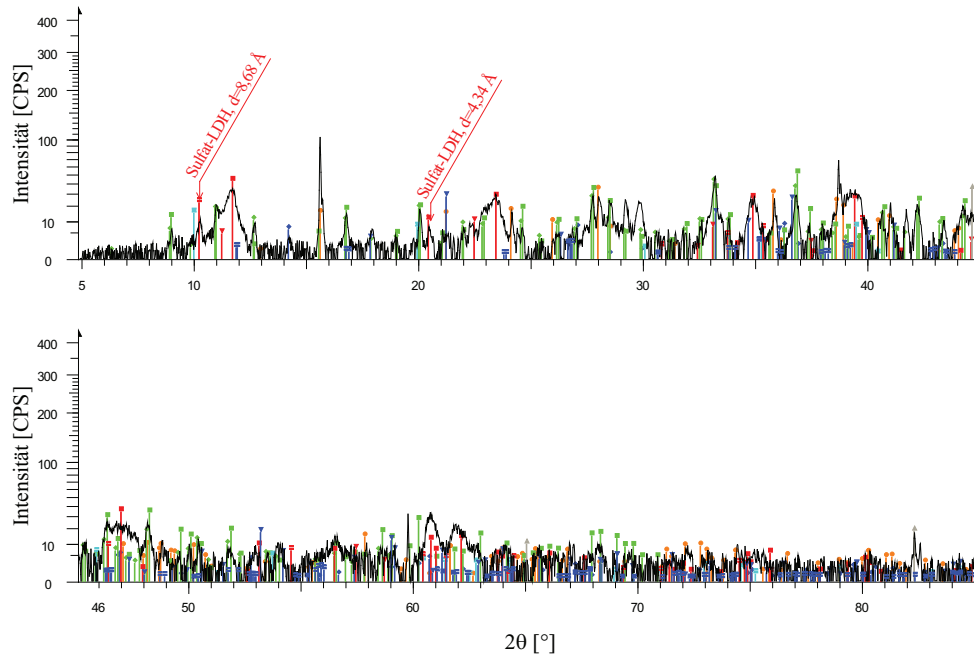


Abb. 6.21: Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol

Als gegenüber dem Lesukit (grün) nun deutlich hervortretende Phasen ist wiederum die LDH-Verbindung Hydrotalkit vorhanden (siehe Anhang E „Strukturen“, Abbildung E17), die mit einem rot markierten PDF-2-Karteneintrag unterlegt wurde. Die vermutete sulfathaltige LDH-Verbindung (rot) mit ihren typischen, wie schon in den Kornfraktionen kleiner $< 63 \mu m$ beschriebenen Basisreflexlagen ($d = 8,68 \text{ \AA}$ und $d = 4,34 \text{ \AA}$) ist erneut deutlich zu beobachten. Deren Reflexe können gegenwärtig lediglich den PDF-2-Datenbankeinträgen des Zincowoodwardits als dokumentierter Verbindung zugeordnet werden. Mit der Software DiffracPlus EVA wurden die Reflexlagen der Referenzkarte 01-070-6422 mit der „Tune Cell“-Funktion den im Diffraktogramm beobachteten Reflexen zur Kenntlichmachung gemäß dem bereits in den Kornfraktionen $< 63 \mu m$ angewandten Prozedere überlagert (vgl. Kapitel 6.2.2.1 und 6.2.2.3). Ein Strukturmodell nach [WIT 00] ist im Anhang E „Strukturen“ in Abbildung E 27 abgebildet. Greenrust als weiterer Vertreter der Verbindungen des LDH-Typs ist wie schon in der Korngrößenfraktion 2 – $63 \mu m$ erneut zu beobachten.

Als dritte Verbindungsspezies wurden Eisenoxyhydroxidverbindungen, deren Reflexlagen im Diffraktogramm mit blau markierten PDF-2-Einträgen unterlegt wurden, wie schon in der

Ergebnisse

Korngrößenfraktion 2 – 63 µm identifiziert. Im Detail handelt es sich um die Mineralphasen Goethit, Akaganeit und Lepidokrokit.

Tab. 6.9: Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße > 63 µm, Isopropanol

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.19
Lesukit	$Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$	00-031-0006 00-050-1640	grün
LDH – Hydrotalkit	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$	01-089-0460	
LDH – Sulfathaltig (Zincowoodwardit)*	$(Zn_{0,625}Al_{0,375})(OH)_2(SO_4)_{0,188}$	01-070-6422	rot
LDH – Greenrust	$Fe(OH,Cl)_{2,55}$	00-040-0127	
Lepidokrokit	$FeO(OH)$	01-070-8045	
Goethit	$FeO(OH)$	01-081-0462	
Akaganeit	$FeO(OH)$	01-080-1770	blau
Lawrencit [†]	$Fe(Cl,OH)_2$	01-070-1634	
Uranaluminium	UAl_4	01-072-3438	orange
Eisen	Fe	00-006-0696	grau

Die intermetallische Phase mit der Zusammensetzung UAl_4 (orange) ist als Residuum unkorrodierten Brennstoffs erneut zu beobachten. Zudem tritt in dieser Korngrößenfraktion > 63 µm elementares Eisen als neue beobachtbare Phase (grau) auf. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.9 gegeben.

Im Zuge von Nachuntersuchungen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2 zeigte sich in der Kornfraktion > 63 µm ein Reflex bei ca. $15,63^\circ$ 2θ ($d = 5,66$ Å) der anfänglich fälschlicherweise der Kernbrennstoffphase UAl_4 zugewiesen wurde. Im Nachhinein erschien es sinnvoll, diesen Reflex einer Schichtstruktur mit der vermuteten Zusammensetzung $Fe(Cl,OH)_2$ zuzuweisen. Für die genaue Begründung sei im Vorgriff auf das Kapitel 6.2.3.3 verwiesen.

In Abbildung 6.22 sind zwei Diffraktogramme derselben Probe in Abhängigkeit von der Lagerzeit nach Entnahme aus dem Autoklaven in vergleichender Weise gegenübergestellt. Die zeitliche Differenz zwischen diesen beiden Aufnahmen beträgt ca. ein dreiviertel Jahre.

*Annahme: Die Zinkposition dürfte wohl von Magnesium besetzt sein.

[†]Lawrencit ist ein Eisendichlorid (vgl. Erläuterung zu Abbildung 6.22).

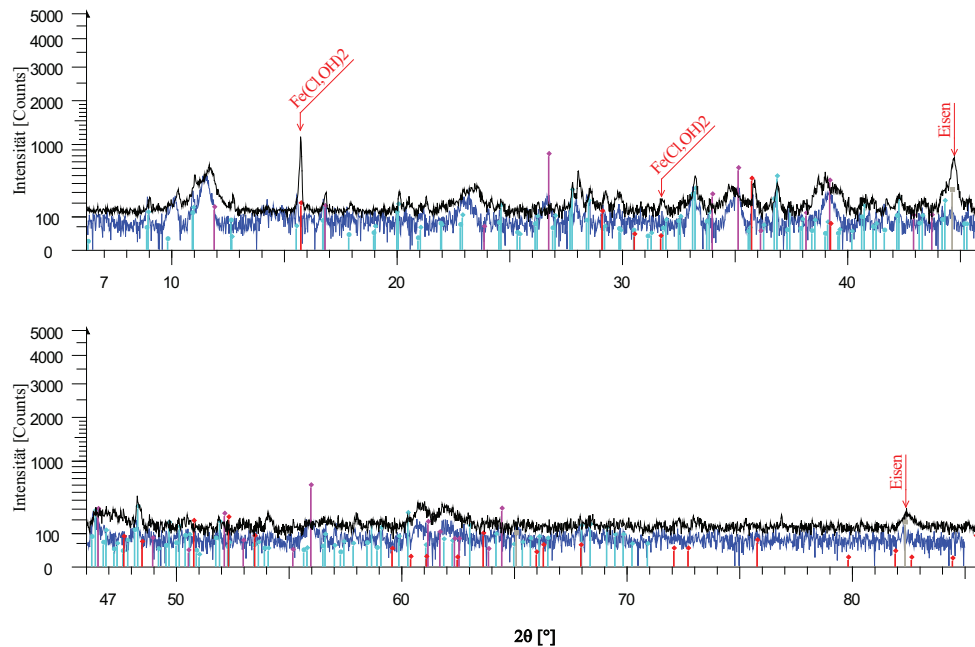


Abb. 6.22: Vergleich Kornfraktion > 63 μm für $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2 in Abhängigkeit von der Lagerzeit nach Beendigung der Autoklavenexperimente

Die d-Werte der 00l-Reflexe des PDF-2-Datenbankeintrags für Lawrencit sind mit ca. 5,85 Å etwas größer als die beobachteten (ca. 5,65 Å). Es ist vorstellbar, dass Chlorid zum Teil durch OH-Gruppen ersetzt wird und die Schichtabstände somit abnehmen. Mit der „Tune-Cell“-Funktion wurde der entsprechende Datenbankeintrag (roter Balken in Abbildung 6.21) den beobachteten Reflexen überlagert. Als strukturelle Basis dient hierfür die Verbindung mit der Zusammensetzung FeCl_2 [VET 75]. Die Eigenschaften dieser Struktur sind mit derjenigen des Brucits vergleichbar. Unterschiede ergeben sich aus dem gegenüber dem Brucit größeren Schichtabstand, sodass hierdurch die dazugehörigen Basisreflexe bei kleineren 2θ-Werten zu erkennen sind bzw. größere d-Werte aufweisen. Die Schichten des Lawrencits sind zudem gegeneinander versetzt. Die strukturellen Charakteristika von Brucit und Lawrencit finden sich in Anhang E „Strukturen“ in den Abbildungen E5 und E18 wieder.

Die Plausibilität dieser Überlegung soll im Folgenden kurz dargelegt werden. Abbildung 6.22 zeigt für die „frische“ Probe (schwarzes Diffraktogramm) deutliche Eisenreflexe, die eindeutig mit entsprechenden Einträgen aus der PDF-2 unterlegt werden können (vgl. Tabelle 6.9). Des Weiteren sind deutlich die Basisreflexe 003 und 006 bei ca. 5,66 Å und 2,83 Å zu beobachten. In dem blauen Diffraktogramm in Abbildung 6.21, das den Phasenbestand ca. 21 Monate später widerspiegelt, sind diese Reflexe zum größten Teil

verschwunden, jedoch sind im Gegenzug neue Reflexe (magenta) zu beobachten, die dem Akaganeit zuzuordnen sind. Bei dieser Verbindung handelt sich um ein Eisonoxyhydroxid, das Eisen in dreiwertiger Form aufweist. Es liegt daher nahe, dass innerhalb dieses Zeitraums das elementare Eisen einerseits und das zweiwertige Eisen des Lawrencits andererseits aufoxidiert wurden. Die Probe wurde zwar unter Argon in einem Schlenkgefäß aufbewahrt, es ist aber nicht auszuschließen, dass mögliche Undichtigkeiten dennoch einen Sauerstoffzutritt und somit die Oxidation von Fe(0) und Fe(II) zu Fe(III) ermöglichten. Für die Quantifizierung der sekundären Phasen wurde daher auch der Lawrencit mit berücksichtigt.

Da der Untergrund für die Messung der Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ die größten Schwankungen aufweist (vgl. Anhang C, Abbildung C13), wurde für diese Korngrößenfraktion ($> 63 \mu\text{m}$) die Intensität (Counts Per Second) additiv erhöht. Ziel und Zweck dieser Maßnahme bestanden darin, den Verlauf des Untergrunds (grüne Kurve in Abbildung 6.24) zu verflachen, sodass dessen mathematische Beschreibung mittels eines Polynoms x-ten Grades erleichtert wurde.

Diese Vorgehensweise wurde mehrfach und dabei jeweils mit einem Polynom siebten Grades durchgeführt, um die (Un)Abhängigkeit der Phasenanteile von der jeweiligen addierten Intensität zu überprüfen. Die Intensitäten wurden in 100er Schritten von 200 bis 600 CPS aufaddiert. Die Reflexformen bleiben durch diese Maßnahme unberührt, sodass der ermittelte Geräte- bzw. Geometrieanteil der Profilkurve nach wie vor gültig ist.

In Abbildung 6.23 ist dieser Zusammenhang dargestellt. Im Wesentlichen zeigt sich für die Phasenanteile nur eine geringe Abhängigkeit von der aufaddierten Intensität. Der Anteil von Lesukit nimmt tendenziell nur in geringem Maße mit zunehmender Intensität ab, wohingegen der amorphe Anteil tendenziell zunimmt. Diese beiden Phasen scheinen bei genereller Betrachtung diametral korreliert. Da Lesukit die größten Quantitäten in dieser Kornfraktion aufweist, ist insofern der amorphe Anteil von dieser Phase am deutlichsten beeinflusst.

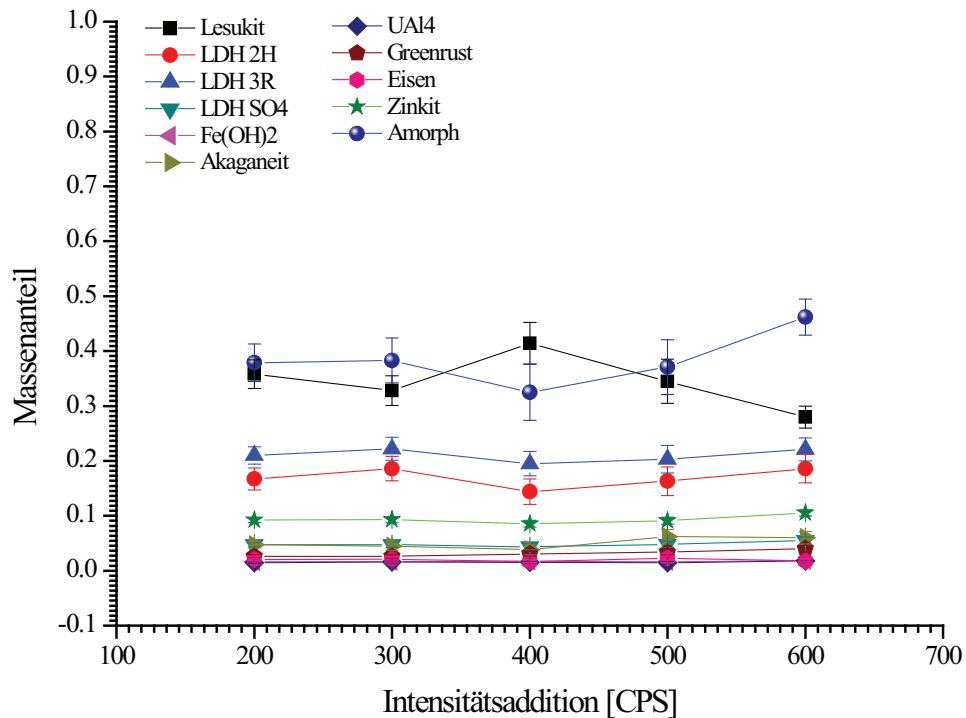


Abb. 6.23: Abhängigkeit des Phasenbestands von der aufaddierten Intensität

Alle anderen Phasen zeigen bei verschiedenen Intensitätsadditionen nur geringe Abhängigkeiten bezüglich ihrer quantitativen Anteile. Für die Quantifizierung der Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ wurden die berechneten Phasenanteile aller Intensitätsadditionen aufaddiert und anschließend gemittelt. In Abbildung 6.24 ist exemplarisch der Rietveld-Plot mit einer Intensitätsaddition von 400 CPS dargestellt.

Die Diffraktogramme mit aufaddierter Intensität sowie alle weiteren Rietveld-Plots sind in Anhang C abgebildet. Die Gütekriterien R_{wp} , R_{exp} und der sich hiervon ableitende „Goodness of Fit“ dürfen jedoch nicht mehr als Qualitätsmerkmal angeführt werden, da durch diesen Kunstgriff deren Werte stark beeinflusst werden und somit ihre Aussagekraft verlieren. Die Beurteilung der Qualität der Quantifizierung ergibt sich somit vorrangig rein visuell anhand des Verlaufs der Differenzkurve, die im Vergleich mit den Korngrößenfraktionen $< 63 \mu\text{m}$ erhöhtes Rauschen aufweist, aber auf einer gedachten Nulllinie bei 350 CPS geringen Schwankungen unterworfen ist. Das vermeintlich erhöhte Rauschen ist der Abnahme der gemessenen Intensitäten der kristallinen Phasen aufgrund geringerer Massenanteile zuzuschreiben (vgl. Anhang C, Abbildung C13).

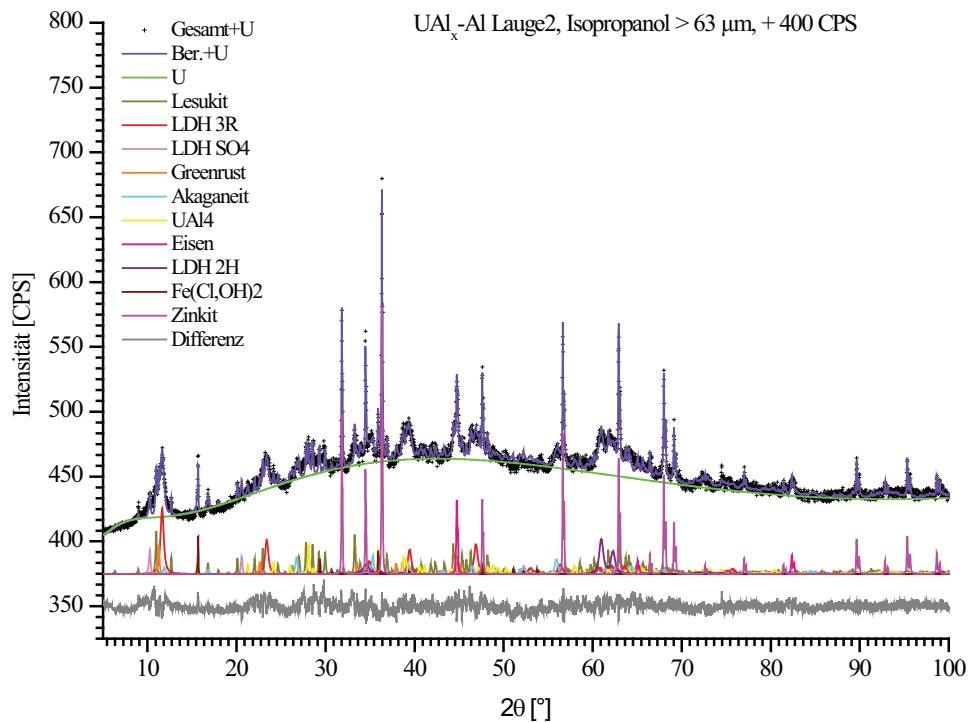


Abb. 6.24: Rietveld-Plot des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol

Kristalline sowie die bestimmten amorphen Anteile sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst. Den höchsten Anteil unter den kristallinen Phasen weist nach wie vor der Lesukit mit ca. 23 Massenprozent auf. Eine relativ deutliche Zunahme gegenüber dem Lesukit lässt sich auch bei den LDH-Verbindungen beobachten, die in der Summe knapp 30 Massenprozent aufweisen. Unter den weiteren Akzessorien weist Akaganeit mit ca. 3 Massenprozent den größten Anteil auf. Zwischen 0,5 und 1,5 Massenprozent ergeben sich für Lawrencit, UAl_4 und elementares Eisen. Die amorphen Anteile beziffern sich in dieser Fraktion ($> 63 \mu\text{m}$) hierbei auf ca. 38 Massenprozent. Auch in dieser Rechnung ist eine gute Übereinstimmung zwischen eingewogenem (5,94 Massenprozent) und berechnetem (5,75 Massenprozent) Zinkitstandard erzielt worden.

Tab. 6.10: Quantifizierung des Systems UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
Lesukit	23,44	2,05
LDH 3R-Typ	14,28	1,43
LDH 2H-Typ	11,50	1,59
LDH-Sulfat	3,28	0,35
Greenrust	2,13	0,29
Akaganeit	3,43	0,63
Lawrencit	1,16	0,16
Eisen	1,33	0,20
UAl_4	1,05	0,13
Zinkit berechnet	5,75	0,35
Zinkit Einwaage	5,94	---
Amorph	38,40	4,18

6.2.2.5 Massenbilanz der sekundären Phasen für das System UAl_x-Al /Lauge 2 in Isopropanol

Die Massenausbeute der festen in Isopropanol aufbereiteten Phasen für das System UAl_x-Al betrug 1,7078 g (vgl. Kapitel 6.2.1, Tabelle 6.2 und Abbildung 6.9). Die prozentuale Korngrößenabhängige Verteilung der sekundären Phasen bezogen auf diese Gesamtmasse ist in Abbildung 6.25 in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

In den vorangegangenen Kapiteln (6.2.2.2 bis 6.2.2.4), in denen die Quantifizierung in Abhängigkeit von der Korngröße diskutiert wurde, sind die Anteile der sekundären Phasen auf 100 Prozent der jeweils verfügbaren Einwaage normiert worden.

Für alle Fraktionen ist der Lesukit deutlich als Hauptphase auszumachen. Diese Beobachtung trifft vor allem für die Feinfraktion $< 2 \mu m$ zu. Den geringsten Lesukitgehalt weist die mittlere Fraktion $2 - 63 \mu m$ auf. Amorphe Anteile sind hauptsächlich in der Fraktion $> 63 \mu m$ vorhanden. Da diese Kornfraktion im Gegensatz zu denen $< 63 \mu m$ nur gesiebt wurde, ist es vorstellbar, dass die amorphen Anteile nach wie vor präsent sind. Wohingegen die Kornfraktionen $< 63 \mu m$ durch die zusätzliche Atterbergaufbereitung ihrer amorphen Anteile durch Lösung verlustig gingen.

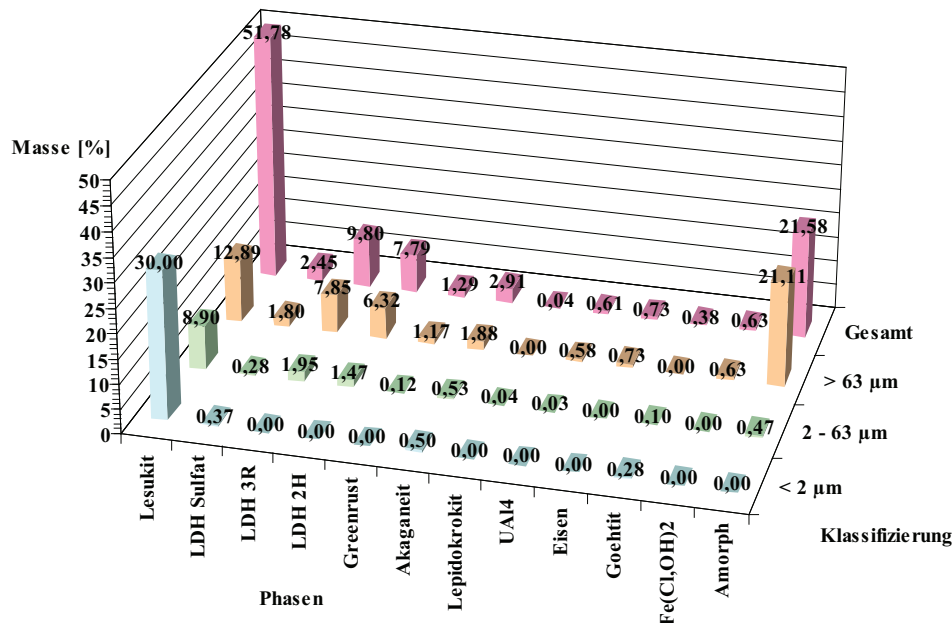


Abb. 6.25: Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System UAl_x -Al/Lauge 2 in Isopropanol

In der Tendenz gilt dies für LDH-Verbindungen, zu denen der Greenrust auch gerechnet wird, in gleicher Weise. Elementares Eisen, das sich unter den reduzierenden Bedingungen des Korrosionsversuchs aus dem zugesetzten Fe(II) (vgl. Kapitel 4) bildete, findet sich ausschließlich in der Fraktion $> 63 \mu\text{m}$. Da die Grobfraction $> 63 \mu\text{m}$ durch Siebung abgetrennt und nicht der anschließenden Separierung mittels Atterbergverfahren zugeführt wurde, ist es vorstellbar, dass eventuell elementar vorliegendes, während der Korrosionsversuche gebildetes oder noch ursprünglich vorhandenes zweiwertiges Eisen durch diese zusätzlichen Prozessschritte oxidiert wurde und somit hauptsächlich Eisen(III)-Verbindungen in den Fraktionen kleiner $< 63 \mu\text{m}$ zu beobachten sind. Eisen(II) kann in dieser Oxidationsstufe noch im Greenrust und im Lawrencit auftreten (vgl. Anhang E „Strukturen“, Abbildungen E8 und E18). Bei pauschaler Gesamtbetrachtung (vgl. Abbildung 6.25) zeigt sich klar, dass ca. 22 Massenprozent ($\equiv 0,3686 \text{ g}$) der festen Phasen amorphen Anteilen zugeschrieben werden muss, die insbesondere für die Betrachtung der Uranbilanz eine Rolle spielen, da bei überschlägiger Rechnung die in Form von UAl_4 bestimmten Urangelte lediglich ca. 24 Prozent ($\equiv 0,0285 \text{ g}$) des ursprünglich eingesetzten Urans ausmachen. Dies zeigt, dass innerhalb eines kurzen Zeitraums (vgl. Kapitel 4 Experimente) ein Großteil des Brennstoffs durch Korrosion zersetzt wurde.

Ein Überblick hinsichtlich der Wiederfindung weiterer ausgewählter Elemente in sekundären Phasen, bezogen auf die vorgelegten Einwaagen, findet sich in Tabelle 6.11 (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 4.3). Neben den Unsicherheiten der Quantifizierung ergeben sich zusätzliche quantitative Werteschwankungen insofern, dass bei der Proben(vier)teilung nach Beendigung des Korrosionsversuchs (vgl. Kapitel 4) mengenmäßig nicht exakt die identischen Anteile sekundärer Phasen in jedem Viertel für die elementbezogene Bilanzierung sowie für die Probennachbereitung mit Aceton, Isopropanol und Wasser vorlagen.

Tab. 6.11: Anteil der Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System UAl_x-Al in Lauge 2 mit Isopropanolaufbereitung

Element	Anteil in kristallinen sekundären Phasen gebunden	
	[%]	[g]
Uran	23,76	0,0285
Magnesium	23,45	0,3045
Eisen	10,35	0,2836
Aluminium	58,25	1,1920
Schwefel	127,84	0,0098

Diese Unsicherheiten können somit die knapp 30 prozentige Überschätzung des Schwefelanteils erklären, der für sich betrachtet in nur sehr geringen Massen vorgelegt wurde, sodass zusätzlich Wägefehler auch eine gewichtige Rolle spielen. Nichtsdestotrotz ist dieser Wert durchaus noch in der erwarteten Größenordnung und zeigt, dass der komplette Schwefel vollständig in kristallinen sekundären Phasen gebunden wird. Als Wirtsphase dient eine Verbindung der LDH-Gruppe.

Der prozentual geringe Eisenanteil von 10,35 Prozent in den sekundären Phasen spiegelt den generell niedrigen Anteil eisenhaltiger Phasen wider (vgl. Abbildung 6.25). In Tabelle 6.12 ist die Verteilung der Eisenmasse von 0,2836 g in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe zusammengestellt.

Tab. 6.12: Verteilung des Eisens in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe in den sekundären Phasen

Wirtsphase	Wertigkeit	Anteil Fe-Oxidationsstufen [%]	In sek. Phasen [g]
Eisen (elementar)	0	18,51	0,0538
Greenrust	2+	14,75	0,0428
Lawrencit	2+	5,64	0,0164
Div. Eisenoxyhydroxide	3+	61,10	0,1775

Mehr als 60 Prozent des in sekundären Phasen gebundenen Eisens liegt in der dreiwertigen Oxidationsstufe vor. Das Auftreten des elementaren Eisens neben der zweiwertigen Form zeigt darüber hinaus, dass sich das System bei Versuchsende noch nicht im Gleichgewicht befand.

6.2.2.6 $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Wasser

In dem in Abbildung 6.26 dargestellten Diffraktogramm der kleinsten der mit destilliertem Wasser aufbereiteten Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$ sind fünf verschiedene sekundäre Phasen als Korrosionsprodukte zu beobachten.

Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurde sowohl die Intensität (y-Achse) im Quadratwurzelmaßstab skaliert als auch das Diffraktogramm in zwei Teile von $10^\circ - 45^\circ$ und $45^\circ - 90^\circ$ 2θ segmentiert.

Die Präparathöhenfehlerkorrektur beträgt 0,250 mm. Identifiziert wurden hauptsächlich die Aluminiumhydroxide Gibbsit, Bayerit und Nordstrandit, deren Reflexlagen mit grüngefärbten PDF-2-Karteneinträgen im Diffraktogramm unterlegt wurden.

Für die Vertreter der Eisenoxyhydroxidverbindungen lassen sich die beobachtbaren Reflexlagen (blau) den Phasen Akaganeit und Goethit zuordnen. Weitere kristalline Phasen wurden nicht beobachtet.

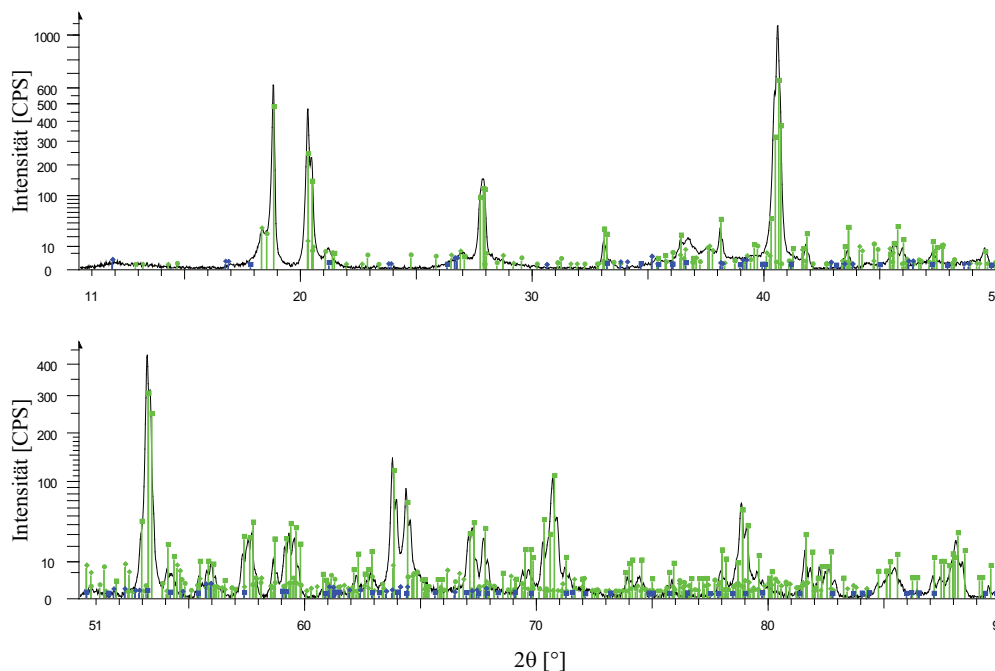


Abb. 6.26: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Wasser

Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.13 gegeben. Um eine quantitative Abschätzung der identifizierten Korrosionsprodukte zu erhalten, wurde mit den identifizierten kristallinen Phasen eine Rietveldanalyse durchgeführt. Das graphische Ergebnis dieser Analyse ist Abbildung 6.27 dargestellt.

Tab. 6.13: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Wasser

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.26
Bayerit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	01-074-1119	grün
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	01-074-1775	
Nordstrandit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	01-085-1049	
Akaganeit	$\text{Fe}_8(\text{O},\text{OH})_{16}\text{Cl}_{1.3}$	00-042-1315	blau
Goethit	$\text{FeO}(\text{OH})$	01-081-0462	

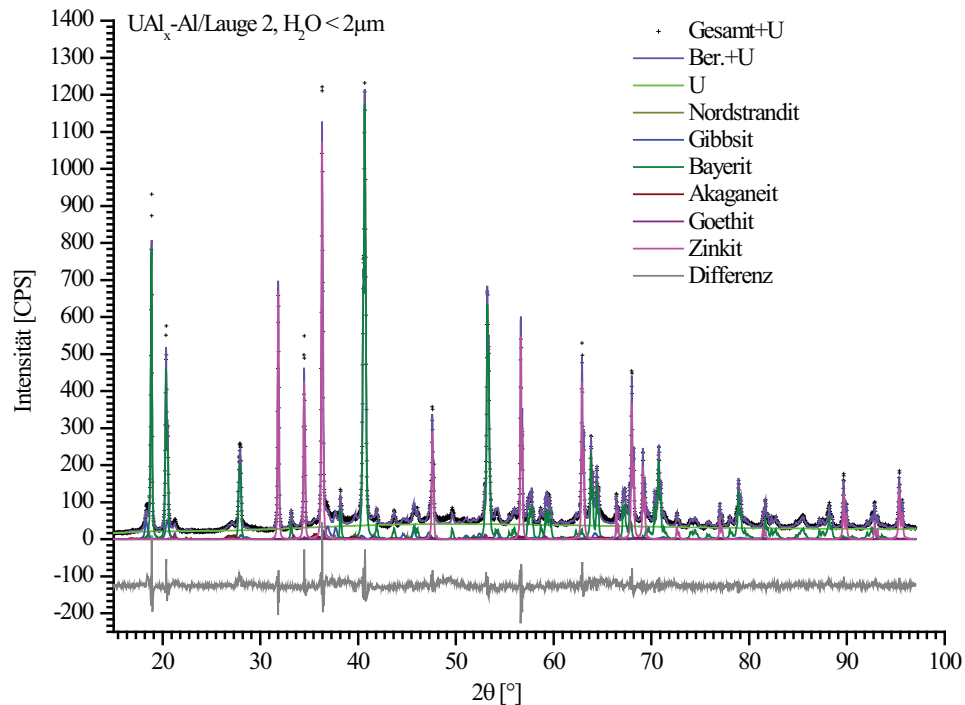


Abb. 6.27: Rietveld-Plot des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Wasser

Im Vorgriff auf die Quantifizierung der sekundären Phasen $> 2 \mu\text{m}$ wurde auch ein alternativer Ansatz nach [SOL 04] verwendet, um die sekundären Phasen in der Feinfraktion $< 2 \mu\text{m}$ zu bestimmen. Die Notwendigkeit für die Anwendung bzw. für den Test dieser Methode ergibt sich aus dem stark modulierten Verlauf des Untergrunds für die Kornfraktionen $> 2 \mu\text{m}$. Eine Beschreibung dieses Verlaufs unter Verwendung eines Polynoms n -ten Grades erwies sich im Rahmen von Testrechnungen* als nicht zielführend.

Um die Qualität einer Verfeinerung nach dem DDM-Ansatz zu beurteilen, kann ein Zuverlässigkeitswert R_{DDM}^\dagger angegeben werden, der sich analog zu konventionellen Rietveldverfeinerungen als normalisierte Summe der quadrierten Ableitungen der Profildifferenzen darstellt. Jedoch ergeben sich hierbei Abhängigkeiten von Wahl der Größe des Profilfaltungsintervalls.

*Diese Testrechnungen werden in dieser Arbeit besprochen.

$^\dagger R_{\text{DDM}}$ ist nicht in der von Solovyov [SOL 04] angegebenen Weise in das BGMN-Programm [BER 05] implementiert.

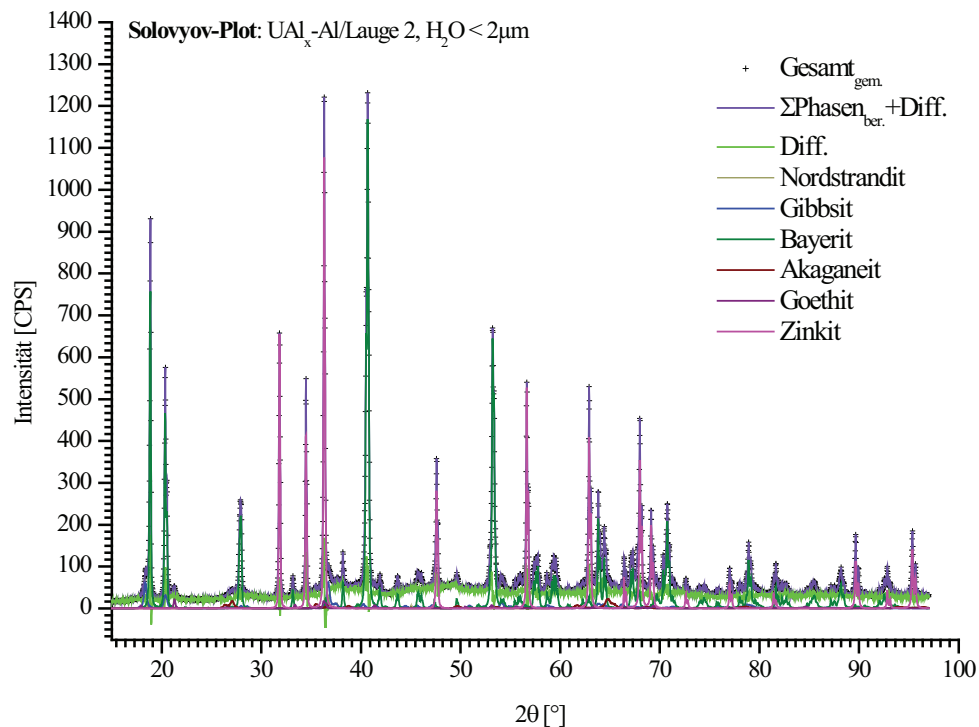


Abb. 6.28: Solovyov-Plot des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Wasser

Beispielsweise führen größere Intervalle zu abnehmenden R-Werten, da die Kurve der Ableitung insgesamt flacher wird [SOL 04]. Insofern ist eine Vergleichbarkeit dieser beiden Ansätze auf Grundlage von R-Werten nur bedingt gegeben. Um dennoch eine qualitative Aussage über dieses alternative Rietveldverfahren nach [SOL 04] zu erhalten, wurden die beobachteten Phasen in dieser Kornfraktion auch nach diesem Ansatz quantitativ bestimmt. Der dazugehörige Rietveld-Plot ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Der Unterschied dieses Verfahrens gegenüber der Rietveldmethode liegt in der gesonderten Behandlung des Untergrunds (vgl. Kapitel 5.1.5.1). Dieser wird nun nicht mehr mittels eines Polynoms n-ten Grades beschrieben, sondern wird für sich einem Optimierungsprozess dahingehend unterzogen, dass die Ableitung, d. h. die Steigung der Differenzkurve[#] im Bereich der Reflexflanken, minimiert wird. Die Anwendung dieser Methode eignet sich vor allem dann, wenn der Verlauf des Untergrunds nicht mehr hinreichend gut durch einen Polynom n-ten Grades beschrieben werden kann.

[#] Untergrundkurve entspricht der Differenz zw. gem. und ber. Profil: grün in Abbildung 6.27

Ergebnisse

Die Vergleichsrechnung wurde für die Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ durchgeführt, da der Untergrund hierfür gegenüber den Kornfraktionen $> 2 \mu\text{m}$ nur geringen Schwankungen unterworfen ist und daher gut durch einen Polynom n-ten Grades beschrieben werden kann (vgl. Anhang C, Abbildung C11). In Tabelle 6.14 sind die Ergebnisse der Quantifizierung diese beiden Ansätze in vergleichender Weise gegenübergestellt.

Tab. 6.14: Vergleich der Quantifizierung nach Rietveld und Solovyov für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Wasser

Phasen	Rietveld-Methode		Solovyov-Methode	
	Masse [%]	Fehler [%]	Masse [%]	Fehler [%]
Nordstrandit	0,86	0,13	0,73	0,06
Gibbsit	9,68	0,44	7,41	0,29
Bayerit	49,68	0,42	51,47	0,35
Akaganeit	1,84	0,10	2,33	0,21
Goethit	0,75	0,06	0,66	0,05
Zinkit berechnet	9,31	0,09	9,30	0,10
Zinkit Einwaage	9,85		9,85	
Amorph	37,18	0,73	37,39	0,78

Im Vergleich ergibt sich für die Quantifizierung nach beiden Verfahren für die kristallinen und für die amorphen Anteile sowie für die berechneten und eingewogenen Zinkitmengen eine sehr gute Übereinstimmung. Eine detaillierte Betrachtung der ermittelten Massenteile zeigt deutlich, dass die Aluminiumhydroxide den größten Anteil der kristallinen Phasen ausmachen. Bayerit tritt mit ca. 50 Massenprozent hierbei am häufigsten auf. Der Gibbsitgehalt liegt im Bereich von 7 bis 10 Massenprozent. Unter einem Massenprozent weist hierbei der Nordstrandit auf. Die Eisenoxyhydroxide, Akaganeit und Goethit, sind in der Summe mit weniger als 3 Massenprozent vertreten.

Aufgrund dieser erzielten Resultate wurden die Grobfraktionen $> 2 \mu\text{m}$ dieses Systems (vgl. Kapitel 6.2.2.7 und 6.2.2.8) und zusätzlich auch für die mit Wasser aufgearbeiteten Kornfraktionen $> 2 \mu\text{m}$ des Systems $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2 (vgl. Kapitel 6.2.3.6 und 6.2.3.7) nach dem Ansatz von Solovyov quantifiziert. Bedeutung hat dieses Resultat darüber hinaus auch für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, dessen Diffraktogramme noch deutlichere Untergrundmodulationen aufweisen (vgl. Kapitel 6.2.4 und Anhang C, Abbildung C9).

6.2.2.7 $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Wasser

In der mittels der Atterbergmethode extrahierten Kornfraktion 2 – 63 μm sind die beobachtbaren Reflexlagen nach vorheriger Präparathöhenfehlerkorrektur des Diffraktogramms von 0,312 mm insgesamt sieben Phasen aus der PDF-2-Datenbank zuzuordnen gewesen.

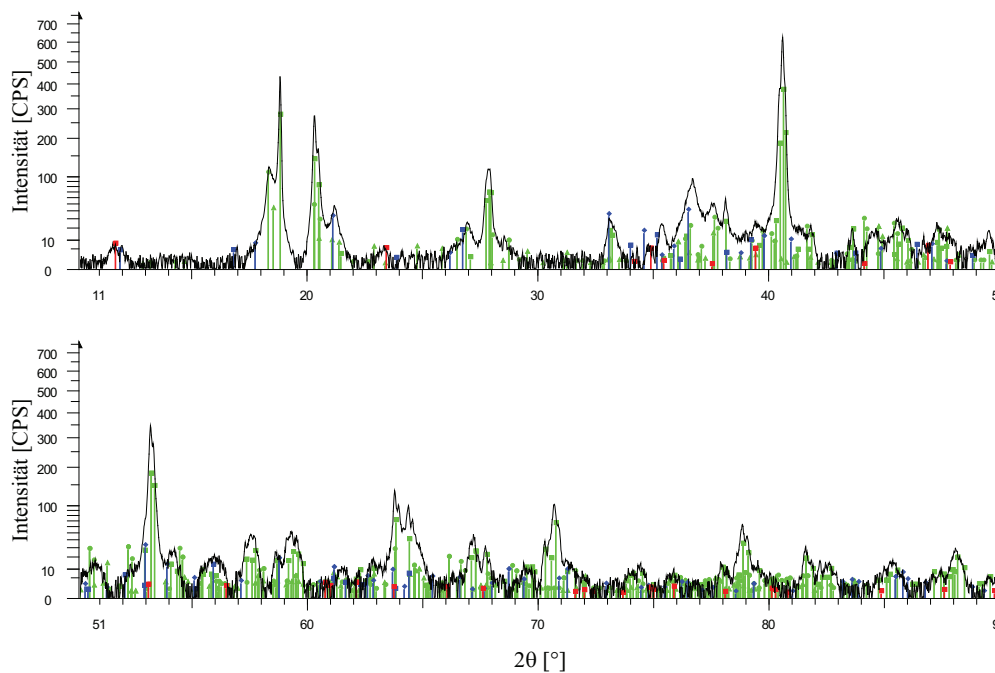


Abb. 6.29: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Wasser

Das graphische Resultat dieser qualitativen Phasenbestimmung ist in Abbildung 6.29 dargestellt. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurde sowohl die Intensität (y-Achse) im Quadratwurzelmaßstab skaliert als auch das Diffraktogramm in zwei Teile von $10^\circ - 45^\circ$ und $45^\circ - 90^\circ$ 2θ segmentiert.

Die Phasenidentifizierung via „Search-Match“ liefert wie schon in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ die prominent hervortretenden Aluminiumhydroxide (grün) Gibbsite, Bayerit und Nordstrandit. Als Verbindungen des LDH-Typs (rot) findet sich lediglich Hydrotalkit. Für die Vertreter der Eisenoxyhydroxide sind Akaganeit sowie Goethit im Diffraktogramm beobachtbar (blau). Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.15 gegeben. Im Anschluss an die Phasenidentifizierung mittels der PDF-2-Datenbank wurde für die Quantifizierung der beobachtbaren Korrosionsprodukte eine Rietveldanalyse nach dem Ansatz von Solovyov [SOL 04] durchgeführt. Die dazugehörige

Ergebnisse

graphische Darstellung des Ergebnisses wird im Anhang B „Solovyov-Diagramme“ in Abbildung B3 gezeigt. In Tabelle 6.16 sind die Ergebnisse der Quantifizierung zusammengefasst.

Tab. 6.15: Phasen im System UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Wasser

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.25
Bayerit	$Al(OH)_3$	01-074-1119	grün
Gibbsit	$Al(OH)_3$	01-074-1775	
Nordstrandit	$Al(OH)_3$	01-085-1049	
LDH – Hydrotalkit	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$	01-089-0460	rot
Akaganeit	$Fe_8(O,OH)_{16}Cl_{1,3}$	00-042-1315	blau
Goethit	$FeO(OH)$	01-081-0462	

Gegenüber der Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$ zeigt sich, dass der amorphe Anteil mit nun ca. 50 Massenprozent zugenommen hat. Die kristallinen Phasenanteile werden aber weiterhin von den Aluminiumhydroxiden dominiert. Bayerit weist hierbei mit knapp 27 Massenprozent immer noch den größten Anteil auf. Danach folgt Gibbsit mit ca. 12 Massenprozent.

Tab. 6.16: Quantifizierung nach Solovyov für das System UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Wasser

Phasen	Menge [%]	Fehler [%]
Nordstrandit	4,98	0,22
Gibbsit	12,00	0,22
Bayerit	27,05	0,27
Akaganeit	1,45	0,09
Goethit	1,55	0,04
LDH 3R	0,24	0,03
LDH 2H	2,08	0,26
Zinkit berechnet	7,65	0,08
Zinkit Einwaage	8,31	---
Amorph	50,65	0,60

In akzessorischen Mengen mit weniger als 5 Massenprozent tritt der Nordstrandit auf. Ebenfalls akzessorisch sind LDH-Verbindungen sowie Akaganeit und Goethit vorhanden. Die berechnete Menge für den Zinkitstandard weist mit 7,39 Massenprozent gegenüber der

tatsächlich Eingewogenen mit 8,31 Massenprozent eine nur geringe Abweichung auf. Eine Beurteilung der Qualität der Berechnung für die Solovyovmethode kann aufgrund unterschiedlicher R-Wert-Bestimmung in BGMN nicht angegeben werden (vgl. Kapitel 5.1.5.2). Die R-Werte sind jedoch der Vollständigkeit halber im Anhang F „Rietveldparameter“ mit aufgeführt.

6.2.2.8 UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser

Der Phasenbestand in der größten mittels Siebung gewonnenen Korngrößenfraktion $> 63 \mu m$ ist in Abbildung 6.30 dargestellt. Vor der Phasenidentifizierung wurde eine Präparathöhenfehlerkorrektur des von 10° bis 45° und von 45° bis 90° 2θ segmentierten Diffraktogramms $0,062 \text{ mm}$ durchgeführt. Die Skalierung der Intensität (y-Achse) erfolgt linear.

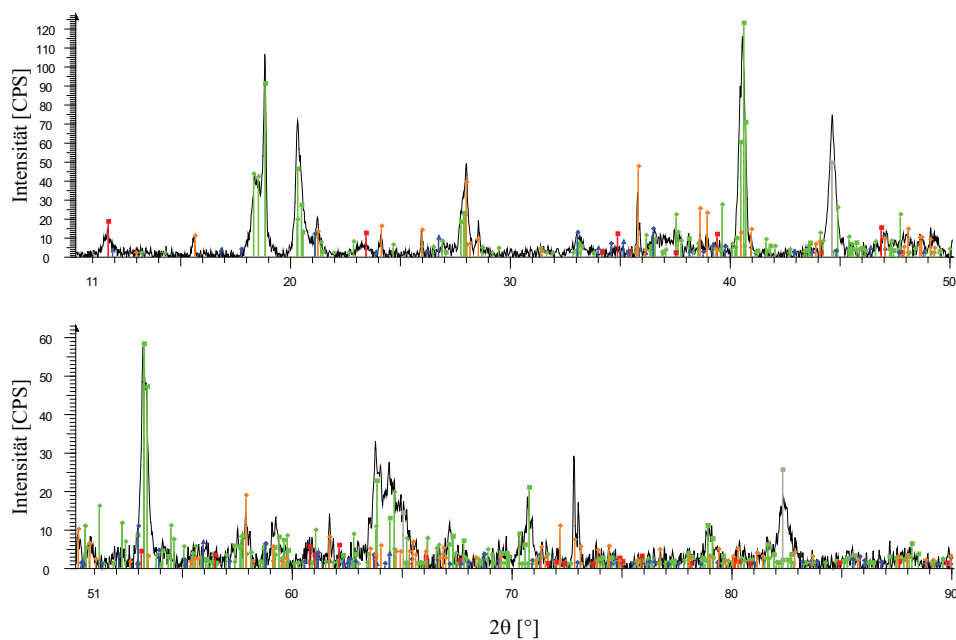


Abb. 6.30: Phasen im System UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser

Als kornfraktionsübergreifende Phasen konnten wiederum Reflexlagen klar den Aluminiumhydroxiden (grün) Bayerit, Gibbsit und Nordstrandit zugeordnet werden. Als einzige in den Kornfraktionen $2 - 63 \mu m$ und $> 63 \mu m$ beobachtbare, den LDH-Verbindungen zuzuordnende Phase findet sich der Hydrotalkit wieder.

Unkorrodiertes UAl_x -Kernbrennstoff (orange) mit der Zusammensetzung UAl_4 ist erstmalig deutlich im Diffraktogramm der Grobfraktion $> 63 \mu m$ zu beobachten. Als einzige Vertreter

Ergebnisse

der Eisenoxyhydroxidverbindungen sind lediglich Akaganeit und Goethit (blau) identifizierbar. Reflexlagen des elementaren Eisens (grau), bislang in den feineren Fraktionen nicht nachweisbar, sind deutlich in der Grobfraction zu beobachten. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.17 gegeben.

Tab. 6.17: Phasen im System UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße > 63 μm , Wasser

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.26
Bayerit	$Al(OH)_3$	01-074-1119	grün
Gibbsit	$Al(OH)_3$	01-074-1775	
Nordstrandit	$Al(OH)_3$	01-085-1049	
LDH – Hydrotalkit	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$	01-089-0460	rot
Akaganeit	$Fe_8(O,OH)_{16}Cl_{1,3}$	00-042-1315	blau
Goethit	$FeO(OH)$	01-073-6255	
Uranaluminid	UAl_4	00-050-1516	orange
Eisen	Fe	00-006-0696	grau

Im Anschluss an die Phasenidentifikation wurde eine Rietveldrechnung gemäß Solovyov durchgeführt.

Tab. 6.18: Quantifizierung nach Solovyov für das System UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße > 63 μm , Wasser

Phasen	Gewicht [%]	Fehler [%]
Nordstrandit	0,73	0,04
Gibbsit	5,20	0,18
Bayerit	8,30	0,12
Akaganeit	1,01	0,04
Goethit	0,56	0,02
LDH 3R	2,77	0,20
LDH 2H	2,60	0,17
Eisen	2,18	0,03
UAl_4	0,48	0,01
Zinkit berechnet	6,95	0,08
Zinkit Einwaage	8,93	---
Amorph	76,17	0,39

Die Rietveldrechnung findet sich im Anhang B Solov'yov-Diagramme in Abbildung B4 wieder. In Tabelle 6.18 sind die Ergebnisse der Quantifizierung dieses Ansatzes zusammengefasst. In dieser Korngrößenfraktion $> 63 \mu\text{m}$ sind die größten amorphen Anteile vorhanden. Diese machen hierbei mehr als 75 Massenprozent aus. Als kristalline Hauptphasen treten nur noch der Bayerit mit knapp 9 Massenprozent sowie der Gibbsit mit etwas mehr als 5 Massenprozent auf. Das Aluminiumhydroxid Nordstrandit sowie die Eisenoxyhydroxide Akaganeit und Goethit, aber auch die LDH-Verbindungen treten nur noch in akzessorischen Mengen auf. Dies gilt in gleicher Weise für Eisen und den unkorrodierten Brennstoff mit der Zusammensetzung UAl_4 . Die Abweichung mit ca. 2 Massenprozent zwischen berechnetem und tatsächlich eingewogenem Zinkitgehalt fällt gegenüber den kleineren Kornfraktionen damit deutlicher aus, ist aber für sich betrachtet in akzeptablem Rahmen.

6.2.2.9 Massenbilanz der sekundären Phasen für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ /Lauge 2 in Wasser

Die Massenausbeute der festen in Wasser aufbereiteten Phasen für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ betrug 0,8959 g (vgl. Kapitel 6.2.1, Tabelle 6.2 und Abbildung 6.9). Im direkten Vergleich mit dem entsprechenden, mit Isopropanol aufbereiteten System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ /Lauge 2 (vgl. Kapitel 6.2.2.5) konnte lediglich etwas mehr als die Hälfte an festen Bestandteilen gewonnen werden. Die prozentuale Korngrößenabhängige Verteilung der sekundären Phasen, bezogen auf die Gesamtmasse, ist in Abbildung 6.31 in Form eines Balkendiagramms dargestellt.

Die diametrale Entwicklung von amorphen Anteilen und kristallinen Aluminiumhydroxiden lässt sich deutlich anhand der Abnahme von Bayerit mit Zunahme der Korngröße verfolgen, da diese Verbindung im Vergleich mit den anderen kristallinen Phasen die größten Gehalte aufweist. Bei der Separierung der Kornfraktion $< 63 \mu\text{m}$ mittels Atterbergverfahren wurden die Feststoffe erneut einem wässrigem Medium mittleren pH-Werts ausgesetzt, sodass die amorphen Anteile, jedoch nicht die Aluminiumhydroxide, durch weitere Auflösung verringert wurden. Die pauschale Verteilung zwischen amorphen und kristallinen Anteilen ist im Vergleich zu dem mit Isopropanol aufbereiteten System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ /Lauge 2 (vgl. Kapitel 6.2.2.4) zugunsten der amorphen Anteile verschoben, die in der Summe knapp 60 Massenprozent des festen Phasenbestands ausmachen.

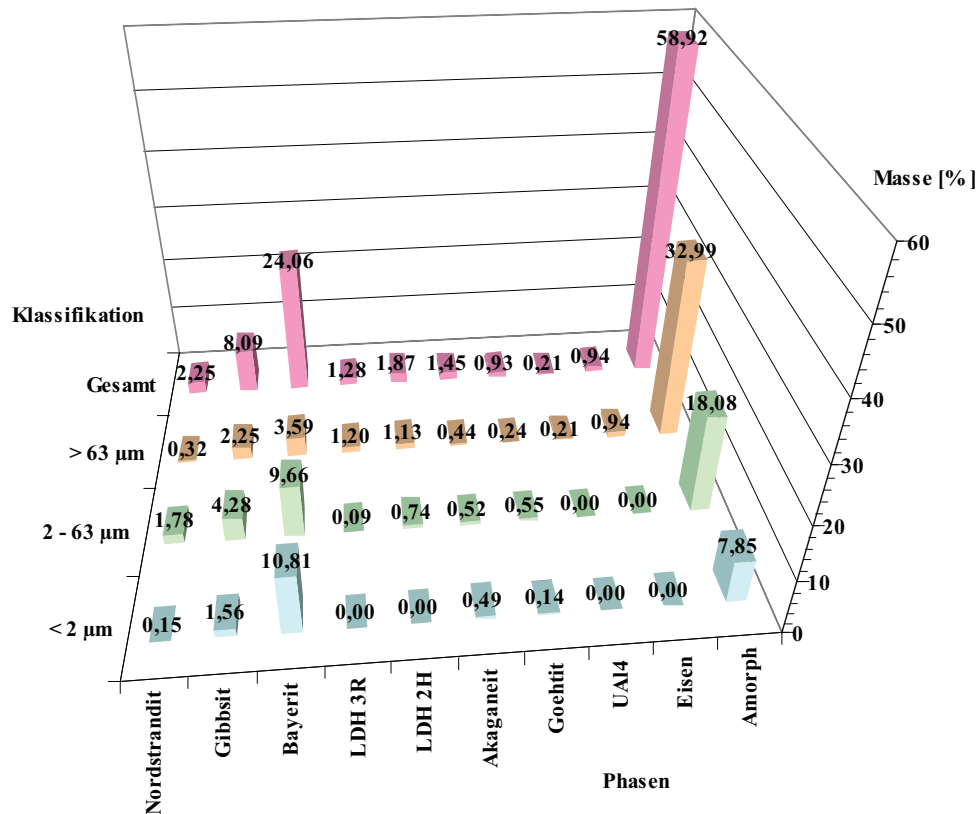


Abb. 6.31: Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System UAl_x -Al/Lauge 2 in Wasser

Das ausschließliche Auftreten elementaren Eisens in der Kornfraktion $> 63 \mu m$ zeigt hierbei ebenso Parallelen zu dem entsprechenden mit Isopropanol aufbereiteten Vergleichssystem, jedoch ist in diesem System kein Greenrust und Lawrencit als Eisen(II)-Träger beobachtet worden. Unkorrodiertes Brennstoff ist in den Kornfraktionen $< 63 \mu m$ nicht zu beobachten. Deutlich reduziert ist auch der Anteil an LDH-Verbindungen, die in allen Kornfraktionen nur noch akzessorisch auftreten. Gleiches lässt sich auch für Goethit und Akaganeit feststellen. Sulfathaltige LDH-Verbindungen sowie der Greenrust sind nicht mehr zu beobachten. Bei der Betrachtung der Wiederfindung ausgewählter Leitelemente zeigt sich gegenüber dem mit Isopropanol aufbereiteten System (vgl. Kapitel 6.2.2.4 Tabelle 6.11), dass neben der massenbezogenen Reduktion auch eine deutliche prozentuale Abnahme gegenüber den ursprünglich vorgelegten Elementen zu beobachten ist. Ein Überblick hierüber ist in nachfolgender Tabelle 6.19 gegeben (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 4.3).

Tab. 6.19: Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System UAl_x -Al in Lauge 2 mit Wasseraufbereitung

Element	In kristallinen sekundären Phasen gebunden	
	[%]	[g]
Uran	4,17	0,0050
Magnesium	1,95	0,0268
Eisen	3,35	0,0940
Aluminium	23,77	0,4469

Die höchste Wiederfindung ergibt sich für das Aluminium. Diese Beobachtung wird auch durch die Häufigkeit der Aluminiumhydroxide gestützt (vgl. Abbildung 6.28). In Tabelle 6.20 ist die Verteilung der Eisenmasse von 0,0940 g in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe zusammengestellt. Eine Phase, die Eisen in zweiwertiger Form aufweist, ist in diesem mit Wasser aufbereiteten System nicht zu beobachten (vgl. Kapitel 6.2.2.5).

Tab. 6.20: Verteilung des Eisens in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe in den sek. Phasen

Wirtsphase	Wertigkeit	Anteil Fe-Oxidationsstufen [%]	In sek. Phasen [g]
Eisen (elementar)	0	36,03	0,0339
Div. Eisenoxyhydroxide	3+	63,97	0,0601

Zurückführbar ist dies auf die möglicherweise gegenüber Isopropanol höhere Löslichkeit von anorganischen Fe(II)-Phasen wie Greenrust und Lawrencit in Wasser als hochpolarem Lösungsmittel.

6.2.3 System U_3Si_2 -Al in Lauge 2

6.2.3.1 System U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol

In dem in Abbildung 6.32 dargestellten Diffraktogramm der kleinsten der mit Isopropanol aufbereiteten Kornfraktion $< 2 \mu m$ sind sechs verschiedene sekundäre Phasen als Korrosionsprodukte zu beobachten. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurde sowohl die Intensität (y-Achse) im Quadratwurzelmaßstab skaliert als auch das Diffraktogramm in zwei Teile von $5^\circ - 38^\circ$ und $38^\circ - 71^\circ$ segmentiert. Die Präparathöhenfehlerkorrektur beträgt 0,141 mm. Als Hauptphase wurde der Lesukit (grün), ein Aluminiumchlorohydrat,

identifiziert, dessen Reflexlagen mit zwei PDF-2-Datenbankeinträgen unterlegt wurden. Als weitere beobachtbare Phase ist die LDH-Struktur Hydrotalkit (3R-Typ) vorhanden (siehe Anhang E „Strukturen“, Abbildung E17), die mit einem rot markierten PDF-2-Datenbankeintrag unterlegt wurde (vgl. Tabelle 6.21).

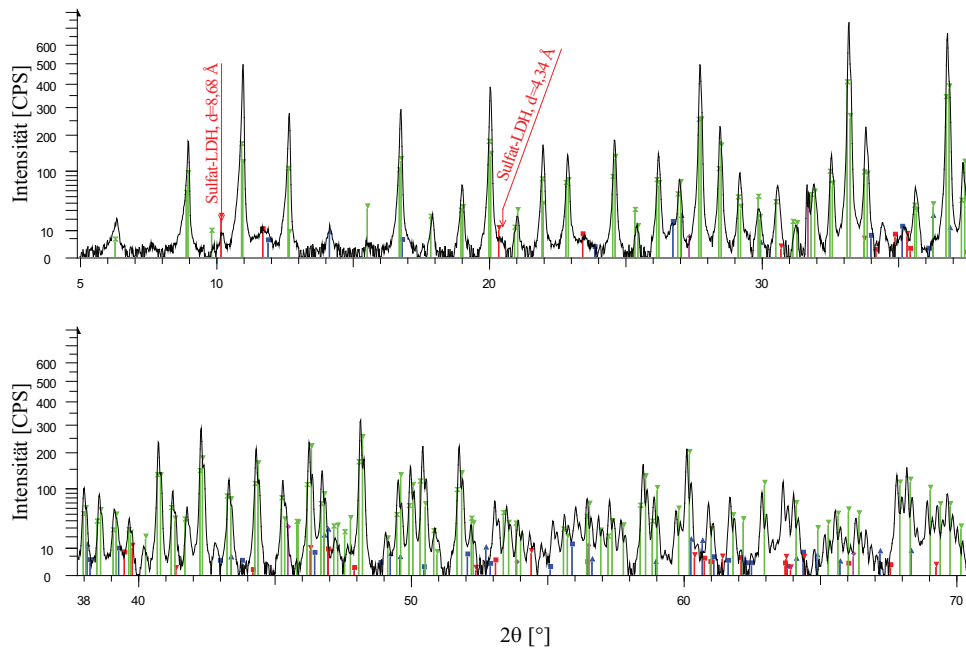


Abb. 6.32: Phasen im System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Isopropanol

Als dritte Verbindungsspezies wurden Eisenoxyhydroxidverbindungen identifiziert, deren Reflexlagen im Diffraktogramm mit blau markierten PDF-2-Datenbankeinträgen unterlegt wurden. Es handelt sich hierbei um die Eisenoxyhydroxide Akaganeit und Lepidokrokit. Im abgebildeten Diffraktogramm sind zudem noch Spuren von Halit (Natriumchlorid, magenta) zu erkennen. Diese Beobachtung beschränkt sich jedoch nur auf einen scharfen Reflex bei ca. $31,7^\circ 2\theta$ und ist als residuales, in geringsten Mengen vorhandenes Artefakt anzusehen, das bei der Probenaufarbeitung zur Beseitigung der Chloride mit Isopropanol nicht vollständig ausgewaschen wurde. Im Diffraktogramm für die quantitative Phasenanalyse mit internem Zinkitstandard (vgl. Abbildung 6.33) als auch in den Diffraktogrammen der Kornfraktionen $> 2 \mu\text{m}$ ist dieser Braggreflex des Halits im Weiteren nicht mehr zu beobachten.

Eine Verbindung mit vermuteter Schichtstruktur, die bereits in dem in analoger Weise aufgearbeiteten System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2 beobachtet wurde, ist im Diffraktogramm in

Abbildung 6.32 erneut auszumachen. Die relative Intensität der Reflexlagen sowie deren 2 θ -Werte weisen dabei eine nahezu identische Charakteristik auf (vgl. Kapitel 6.2.2.1). Der dazugehörige Reflex bei ca. 10,18° 2 θ weist einen etwa doppelt so großen Abstand (ca. 8,68 Å) der atomaren Netzebenen auf als der bei ca. 20,44° 2 θ (ca. 4,34 Å) zu beobachtende Reflex. Beide Peaklagen treten sehr prominent hervor (vgl. Abbildung 6.32), die gegenwärtig lediglich den PDF-2-Datenbankeinträgen des Zinco-woodwardits als dokumentierter Verbindung mit Sulfat in der Zwischenschicht zuzuordnen sind. Mit der Software DiffracPlus EVA wurden die Reflexlagen (rot) der Referenzkarte 01-070-6422 mit der „Tune Cell“-Funktion den im Diffraktogramm beobachteten Reflexen überlagert.

In den nachfolgenden Rietveldberechnungen wurde zur quantitativen Abschätzung die LDH-Struktur des Zinco-woodwardits mit Sulfat in der Zwischenschicht verwendet, da dieses sphärische Anion (Tetraeder) den Schichtabstand in LDH-Strukturen gegenüber Chloridionen noch zusätzlich zu weiten vermag und somit die oben im Text bereits erwähnten Braggreflexe plausibel charakterisiert.

Das hierfür verwendete Strukturmodell basiert auf der Schichtstrukturverbindung des Zinco-woodwardits (siehe auch Anhang E Strukturen, Abbildung E24). Für die Quantifizierung wurden jedoch die ursprünglich mit Zinkkationen belegten Atomlagen mit Magnesium besetzt, da letztere typische Kationen für Verbindungen des LDH-Typs darstellen [MIY 77, WIT 00]. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.21 gegeben.

Tab. 6.21: Phasen im System U₃Si₂-Al – Lauge 2, Korngröße < 2 µm, Isopropanol

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.28
Lesukit	Al ₂ (OH) ₅ Cl·2H ₂ O	00-031-0006 00-050-1640	grün
LDH – Hydrotalkit	(Mg _{0,667} Al _{0,333})(OH) ₂ (CO ₃) _{0,167} (H ₂ O) _{0,5}	01-089-0460	rot
LDH – Sulfathaltig (Zinco-woodwardit)*	(Zn _{0,625} Al _{0,375})(OH) ₂ (SO ₄) _{0,188}	01-070-6422	
Lepidokrokit	FeO(OH)	01-070-8045	blau
Akaganeit	FeO(OH)	00-034-1266	
Halit	NaCl	00-005-0628	magenta

*Annahme: Die Zinkposition wird von Magnesium besetzt.

Abbildung 6.32 zeigt den Rietveld-Plot der Quantifizierung für die Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$. Der R_{wp} -Wert liegt bei 12,21 Prozent, der Erwartungswert R_{exp} bei 4,01 Prozent. Somit ergibt sich für den „Goodness of Fit“-Wert 3,4. Der R_{wp} ist für dieses System etwas schlechter als für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ (vgl. Kapitel 6.2.2.1, $R_{\text{wp}} = 10,18$ Prozent), liegt aber immer noch in vergleichbarer Größenordnung. Zudem weist auch die Differenzkurve visuell deutliche Schwankungen auf, die sich durch den Umstand erklären lassen, dass für dieses System in grober Schätzung nur die Hälfte an Zinkit als interner Standard eingewogen wurde (vgl. Tabellen 6.6 und 6.22) und die Details des Differenzplots damit deutlicher hervortreten. Für die Quantifizierung ergeben sich bezüglich der Aufteilung in Haupt- und Nebenphasen große Ähnlichkeiten zum Vergleichssystem $\text{UAl}_x\text{-Al}$. Lesukit tritt mit mehr als 95 Massenprozent auf, wohingegen LDH-Verbindungen mit etwa 2 Massenprozent akzessorisch auftreten.

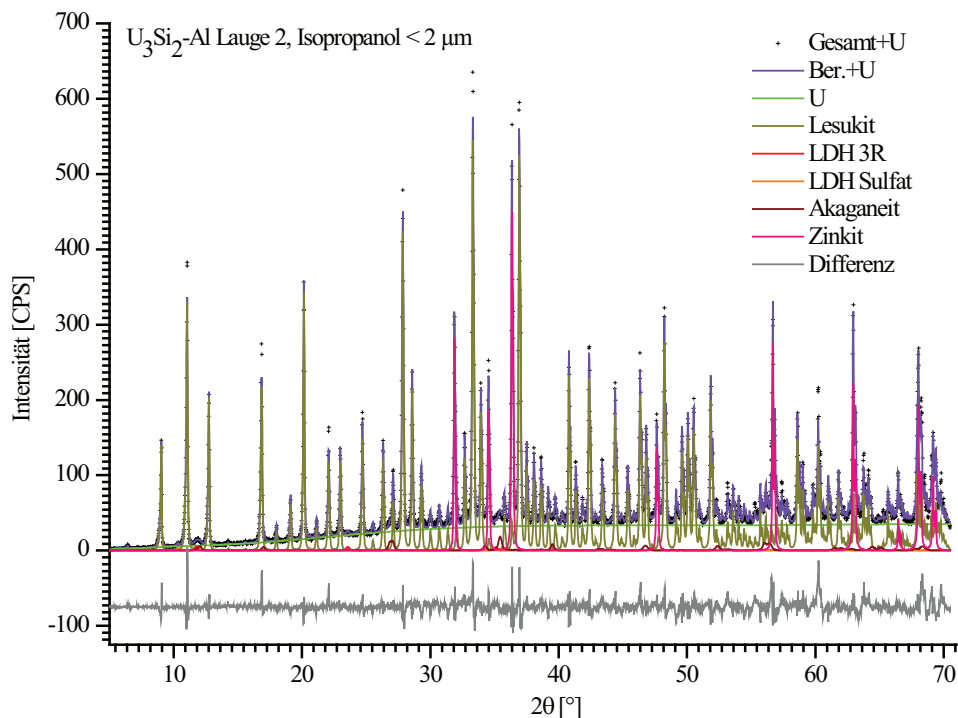


Abb. 6.33: Rietveld-Plot des Systems $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Isopropanol

Eine Ergebnisübersicht der Quantifizierung der beobachteten Phasen ist in Tabelle 6.22 gegeben. Dies gilt in gleicher Weise ebenso für den akzessorisch vorhandenen Akaganeit, der hierbei mit weniger als 2 Massenprozent auftritt. Der Reflex, der in der qualitativen Analyse

noch der einzig deutlich beobachtbaren Lepidokrokitreflexlage bei $14,15^\circ 2\theta$ klar zugeordnet werden konnte, ist im Pawley-Fit und im Rietveld-Plot (vgl. Abbildung 6.15 und 6.33) nun dem Lesukit zuzuordnen. Die amorphen Anteile weisen nur sehr geringe Werte auf. Der berechnete Anteil an Zinkitstandard mit 7,55 Massenprozent liegt in sehr guter Übereinstimmung mit dem tatsächlich Eingewogenen (7,54 Massenprozent). Diese Beobachtungen decken sich sehr gut dem entsprechenden Vergleichssystem $\text{UAl}_x\text{-Al}$ $< 2\ \mu\text{m}$ (vgl. Tabelle 6.6)

Tab. 6.22 Quantifizierung des Systems $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2\ \mu\text{m}$, Isopropanol

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
Lesukit	95,37	0,33
LDH 3R	1,43	0,28
LDH Sulfat	0,25	0,08
Akaganeit	2,05	0,16
Zinkit berechnet	7,55	0,26
Zinkit Einwaage	7,54	---
Amorph	0,90	2,00

6.2.3.2 $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $2 - 63\ \mu\text{m}$, Isopropanol

Das in Abbildung 6.34 von 5° bis 38° und 38° bis $70^\circ 2\theta$ segmentiert dargestellte Diffraktogramm für die mittels Atterbergverfahren gewonnene Kornfraktion $2 - 63\ \mu\text{m}$ zeigt im Wesentlichen den Phasenbestand, der schon in derjenigen $< 2\ \mu\text{m}$ zu beobachten war.

Die Präparathöhenfehlerkorrektur beträgt $0,156\ \text{mm}$. Als deutlich beobachtbare Phase wurde der Lesukit identifiziert, dessen Reflexlagen mit zwei PDF-Karteneinträgen (grün) unterlegt wurden (vgl. Tabelle 6.23). Durch die Skalierung der Intensität im Quadratwurzelmaßstab wird zudem deutlich, dass der mengenmäßige Anteil des Lesukits gegenüber den anderen beobachtbaren Phasen relativ abnimmt. Dies zeigt sich insbesondere anhand der Basisreflexlagen ($d = 8,68\ \text{\AA}$ und $d = 4,34\ \text{\AA}$) der vermuteten Schichtstruktur mit die Struktur in c-Richtung aufweitendem Sulfat in der Zwischenschicht. Diese Charakteristik wurde bereits in dem mit Isopropanol aufgearbeiteten System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2 beobachtet (vgl. Kapitel 6.2.2), sodass sich hieraus eine entsprechend analoge Beschreibung der relevanten strukturellen Eigenschaften ergibt.

Ergebnisse

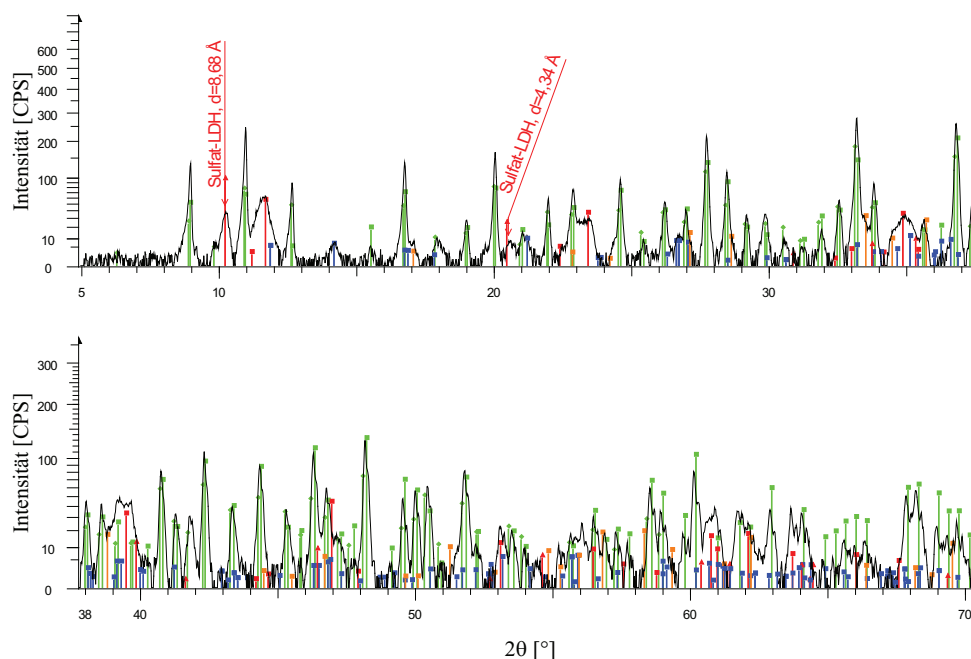


Abb. 6.34: Phasen im System U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol

Die Reflexe können also nach wie vor lediglich den PDF-2-Datenbankeinträgen des Zincowoodwardits als dokumentierter Verbindung zugeordnet werden.

Tab. 6.23: Phasen im System U_3Si_2 -Al – Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.30
Lesukit	$Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$	00-031-0006 00-050-1640	grün
LDH – Hydrotalkit	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$	01-089-0460	
LDH – Sulfathaltig (Zincowoodwardit)*	$(Zn_{0,625}Al_{0,375})(OH)_2(SO_4)_{0,188}$	01-070-6422	rot
LDH - Greenrust	$Fe(OH,Cl)_{2,55}$	00-040-0127	
Lepidokrokit	$FeO(OH)$	01-070-8045	
Goethit	$FeO(OH)$	01-081-0462	blau
Akaganeit	$FeO(OH)$	00-034-1266	
Uransilizid	U_3Si_2	00-041-1070	orange

*Annahme: Die Zinkposition wird durch Magnesium besetzt.

Mit der Software DiffracPlus Eva wurden die Reflexlagen (rot) der Referenzkarte 01-070-6422 mit der „Tune Cell“-Funktion den im Diffraktogramm beobachteten Reflexen bei $10,2^\circ$ und $20,4^\circ$ 2θ überlagert. Ein Strukturmodell nach [WIT 00] ist im Anhang E „Strukturen“ in Abbildung E27 abgebildet.

Als weitere beobachtbare Phase ist die LDH-Struktur Hydrotalkit (3R-Typ) vorhanden (siehe Anhang E Strukturen, Abbildung E17), die mit rot markierten PDF-2-Karteneintrag unterlegt wurde. Zudem tritt als weitere Phase des LDH-Typs der Greenrust, dessen Reflex bei $22,354^\circ$ 2θ ($d = 3,97 \text{ \AA}$) ausschließlich dem entsprechenden Karteneintrag aus der PDF-2-Datenbank zugewiesen werden konnte. Als dritte Verbindungsspezies wurden Eisenoxyhydroxidverbindungen identifiziert, deren Reflexlagen im Diffraktogramm mit blau markierten PDF-2-Datenbankeinträgen unterlegt wurden. Im Detail handelt es sich hierbei um Akaganeit und Lepidokrokit. In dieser Kornfraktion ist als beobachtbare Phase unkorrodiertes residuales Brennstoff mit der Zusammensetzung U_3Si_2 (orange) neu hinzugetreten. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.23 gegeben. Abbildung 6.35 zeigt den Rietveld-Plot für die Kornfraktion $2 - 63 \mu\text{m}$.

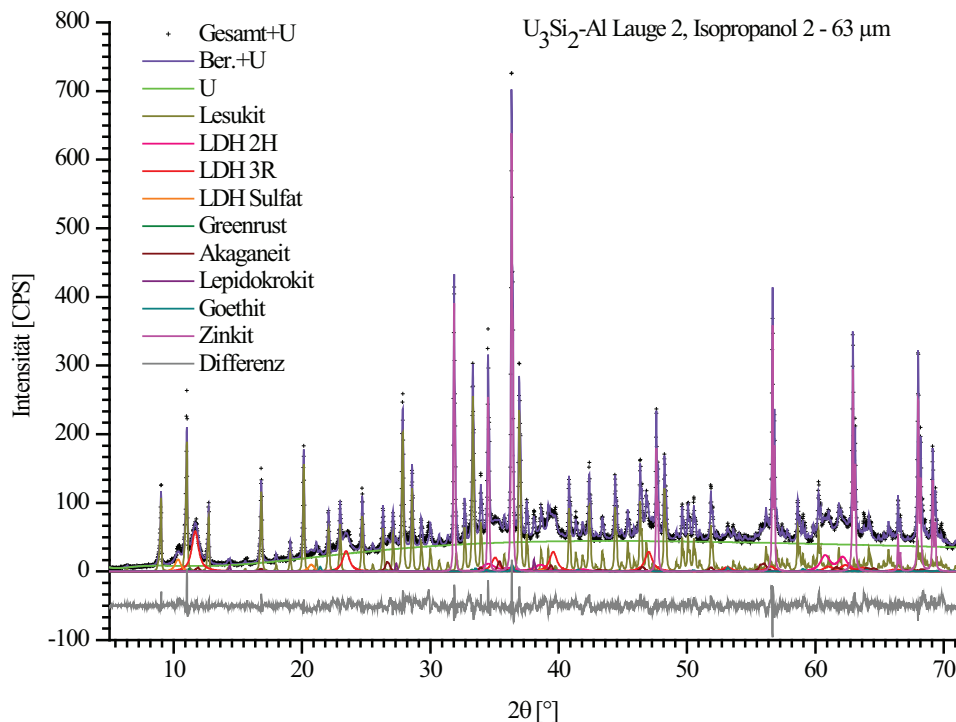


Abb. 6.35: Rietveld-Plot des Systems $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu\text{m}$, Isopropanol

Details zur Handhabung stapelfehlgeordneter LDH-Verbindungen im Rahmen der Quantifizierung wurden bereits in Kapitel 6.2.2.3 erläutert. Für den R_{wp} wurde ein Wert von 8,10 Prozent erzielt. Der Erwartungswert R_{exp} liegt bei 4,19 Prozent. Hieraus ergibt sich als „Goodness of Fit“ ein Wert von 1,93. Als weiteres Qualitätsmerkmal zeigt der Differenzplot (graue Kurve in Abbildung 6.31) auf einer gedachten Nulllinie bei -50 CPS nur geringe Abweichungen.

In der Tabelle 6.24 sind die berechneten Quantitäten der beobachteten Phasen aufgelistet. Der Lesukit ist mit 51 Massenprozent nach wie vor die am prominentesten hervortretende kristalline Phase. Für sich betrachtet und vor allem in der Zusammenschau mit den anderen LDH-Verbindungen treten der LDH-3R mit knapp 18 sowie der LDH-2H mit mehr als 12 Massenprozent nun auch als Hauptphasen hervor. Akaganeit, Lepidokrokit und ebenso Goethit sind jeweils mit einem Gehalt geringer als 2 Massenprozent lediglich akzessorisch vorhanden. Der sulfathaltige LDH weist einen Anteil von ca. 4 Massenprozent auf. Amorphe Anteile sind gegenüber der Feinfraktion $< 2 \mu\text{m}$ nun auch zu beobachten. Deren deutlich fehlerbehaftete Quantität beziffert sich nun mit 12,7 Massenprozent. Eine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem (7,27 Massenprozent) und tatsächlich eingewogenem (7,34 Massenprozent) Zinkitstandard lässt sich zudem feststellen.

Tab. 6.24: Quantifizierung des Systems $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
Lesukit	51,00	2,75
LDH-2H	12,35	1,33
LDH-3R	17,00	4,08
LDH-Sulfat	3,94	0,28
Greenrust	0,20	0,06
Akaganeit	1,55	0,15
Lepidokrokit	0,53	0,08
Goethit	0,73	0,11
Zinkit berechnet	7,27	0,40
Zinkit Einwaage	7,34	---
Amorph	12,7	5,30

6.2.3.3 $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol

Der Phasenbestand in der gröbsten mittels Siebung gewonnenen Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ ist in Abbildung 6.36 dargestellt. Vor der Phasenidentifizierung wurde eine Präparathöhenfehlerkorrektur des von 8° bis 46° und von 46° bis 85° 2θ segmentierten Diffraktogramms von $0,297^*$ mm durchgeführt. Die Ordinate wurde wieder in üblicher Weise im Quadratwurzelmaßstab skaliert, sodass Reflexlagen geringerer Intensität deutlicher über dem Untergrund erkennbar werden. Als gegenüber dem Lesukit (grün) nun deutlich beobachtbare Phase ist wiederum die LDH-Struktur Hydrotalkit (3R-Typ) vorhanden (siehe Anhang E „Strukturen“, Abbildung E17), die mit rot markierten PDF-2-Karteneintrag unterlegt wurde. Die vermutete sulfathaltige LDH-Verbindung (rot) mit ihren typischen wie schon in den Fraktionen kleiner $< 63 \mu\text{m}$ beschriebenen Basisreflexlagen ($d = 8,68 \text{ \AA}$ und $d = 4,34 \text{ \AA}$) ist ebenso deutlich zu beobachten. Die beobachteten Reflexe können gegenwärtig lediglich den PDF-2-Datenbankeinträgen des Zinco-woodwardits als dokumentierter Verbindung zugeordnet werden. Mit der Software DiffracPlus EVA wurden die Reflexlagen (rot) der Referenzkarte 01-070-6422 mit der „Tune Cell“-Funktion den im Diffraktogramm beobachteten Reflexen überlagert.

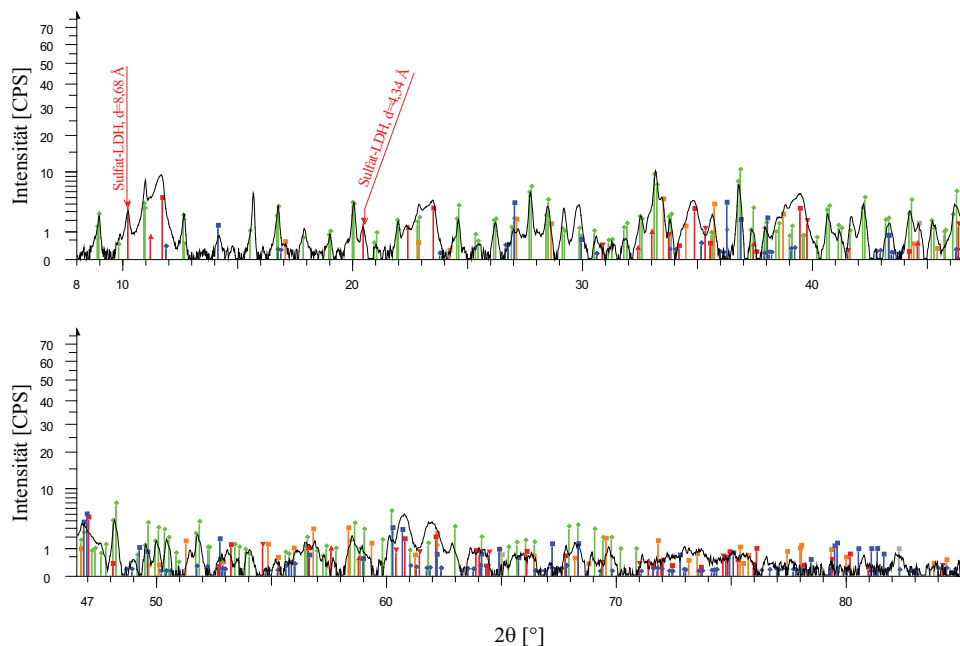


Abb. 6.36: Phasen im System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol

*Die „Magische Zahl“ $0,297 \text{ mm}$ des Präparathöhenfehlers ergibt sich durch die Wertediskretisierung der Diffraktogrammauswertesoftware DiffracPlus EVA (vgl. z. B. Kapitel 6.2.2.1 und 6.2.2.4).

Ein Strukturmodell nach [WIT 00] ist im Anhang E Strukturen in Abbildung E27 abgebildet. Als weitere Verbindung, die, wie schon in der Kornfraktion 2 – 63 µm beschrieben, auch dem LDH-Typ zugerechnet werden muss, ist der Greenrust, der als Mineral auch als Fougerit bezeichnet wird, zu beobachten. Die Basisreflexe dieser LDH-Verbindung kommen bei $d = 7,94 \text{ \AA}$ ($2\theta = 11,11^\circ$) und $d = 3,97 \text{ \AA}$ ($2\theta = 22,35^\circ$) zu liegen. Der strukturelle Unterschied zu den konventionellen LDH-Verbindungen wie dem Hydrotalkit liegt unter anderem in der Besetzung der Kationenpositionen (Oktaederlagen) mit zwei- und dreiwertigen Eisen anstelle des Magnesiums und Aluminiums. Eine Darstellung dieses Sachverhalts findet sich in Abbildung E8 und E17 des Anhangs E „Strukturen“ wieder. Als dritte Verbindungsspezies wurden Eisenoxyhydroxidverbindungen, deren Reflexlagen im Diffraktogramm mit blau markierten PDF-2-Datenbankeinträgen unterlegt wurden, identifiziert. Es handelt sich dabei um die Mineralphasen Akaganeit und Lepidokrokit. Uransilizid mit der Zusammensetzung U_3Si_2 (orange) ist als residualer unkorrodierter Brennstoff erneut zu beobachten. Auffällig ist ein Reflex bei ca. $15,63^\circ 2\theta$ ($d = 5,66 \text{ \AA}$). Dieser lässt sich unter Berücksichtigung des zugrundeliegenden Chemismus des betrachteten Endlagersystems (vgl. Tabelle 4.1 und 4.3) lediglich vier in Frage kommenden Phasen zuordnen. Vorstellbar ist das Mineral Wermlandit [RIU 84] mit der Zusammensetzung $(\text{Mg}_7\text{AlFe}(\text{OH})_{18})(\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6)$ (PDF-2 Karteneintrag: 00-035-0489). Es handelt sich hierbei um eine weitere Verbindung der LDH-Gruppe. Der passende Reflex wäre der 004-Basisreflex, jedoch ist im Diffraktogramm der ebenfalls zu erwartende 002-Basisreflex nicht zu beobachten. Als weitere mögliche Phase ist der Magnesiocarpholit mit der Zusammensetzung $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$ (PDF-2 Karteneintrag: 01-083-1483) zu nennen. Der dazugehörige 220-Reflex hat den passenden Netzebenenabstand von ca. $5,7 \text{ \AA}$. Allerdings handelt es sich hierbei um ein Mineral, das nur unter stark metamorphen Gesteinsbildungsbedingungen entsteht ($T = 550^\circ\text{C}$, $p = 125 \text{ kbar}$ [CHO 81]), also unter Bedingungen, die im Korrosionsversuch nicht gegeben waren (vgl. Kapitel 4). Als dritter vermeintlich plausibler Phase kann diese Reflexlage der Verbindung UAl_4 zugeordnet werden. Das Vorhandensein dieser Verbindung kann möglicherweise mit der Herstellung des U_3Si_2 -Brennstoffs in Verbindung gebracht werden, da Uransilizid bei hohen Temperaturen in einer Aluminiummatrix dispergiert und anschließend unter Druck mit einer Aluminiumumhüllung versiegelt wird (vgl. Kapitel 3.1, Abbildungen 3.2 und 3.5). Jedoch muss auch diese Phase von derlei deduktiven Betrachtungen ausgeschlossen werden, da in dem in Abbildung 6.37 dargestellten, bei ca. $70^\circ 2\theta$ zweifach segmentierten Diffraktogramm

einer unbestrahlten U_3Si_2 -Al-Brennstoffprobe keine Verbindung mit entsprechender UAl_4 -Zusammensetzung zu beobachten ist.

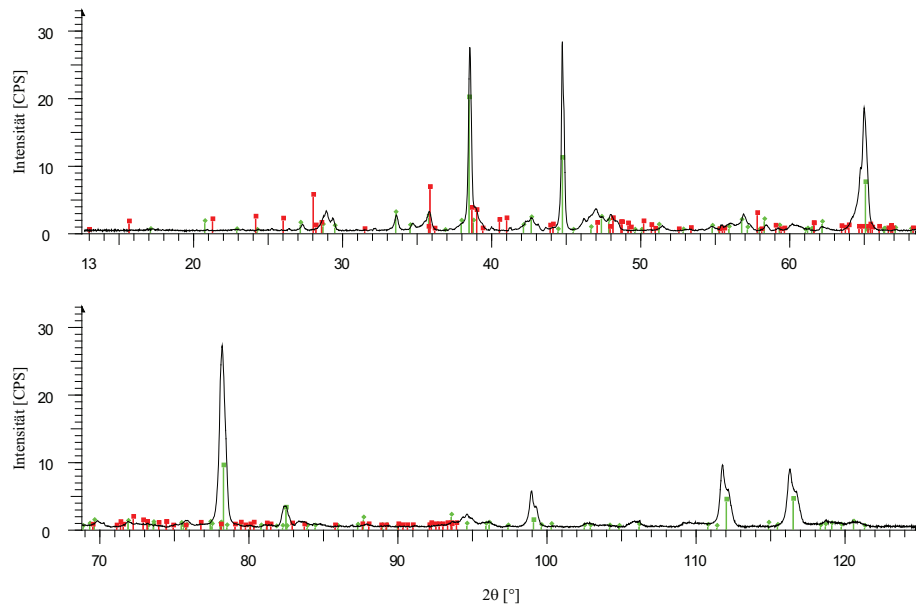


Abb. 6.37: Diffraktogramm eines unbestrahlten U_3Si_2 -Brennelements

Der dazugehörige PDF-2-Karteneintrag 00-050-1516 (rot) wurde exemplarisch diesem Diffraktogramm unterlegt, um das Nichtvorhandensein dieser Phase klar zu unterstreichen. Die grünen PDF-2-Karteneinträge repräsentieren hingegen diejenigen Phasen, die den beobachtbaren Reflexen zugewiesen werden konnten. Tabelle 6.25 gibt einen Überblick über diese Phasen. Die intermetallische Phase Al_2Cu ist dabei eine Verbindung, die wahrscheinlich der Brennstoffhülle zuzuordnen ist und in natürlichen Vorkommen unter dem Mineralnamen Khatyrkit geführt wird.

Tab. 6.25: Phasen im unbestrahlten Kernbrennstoff U_3Si_2 -Al

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.37
Uransilizid	U_3Si_2	00-047-1070	
Aluminium	Al	00-004-0787	grün
Khatyrkit	Al_2Cu	01-089-1981	

Um die Fragestellung bezüglich weiterer hinzulegerter Komponenten zu dieser Phase eindeutig zu klären, müssen jedoch ergänzend EDX-Analysen durchgeführt werden. Insbesondere der Reflex bei $15,63^\circ$ 2θ , der in der Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ deutlich zu

beobachten ist (vgl. Abbildung 6.36), war in dieser Untersuchung nicht vorhanden. Um die analytischen Unsicherheiten diesen Reflex betreffend zu klären, wurde aus einem Parallelansatz zur Brennelementkorrosion von U_3Si_2 -Al unter identischen Versuchsbedingungen die Kornfraktion $> 63 \mu m$ pulverdiffraktometrisch untersucht. Die Probe wurde hierbei direkt nach der Entnahme aus dem Schlenkgefäß in einen Probenträger präpariert und mit Kaptonfolie abgedeckt, um damit den Sauerstoff- und Kohlendioxidzutritt zu unterbinden bzw. zu verzögern. Die so präparierte Probe wurde anschließend sofort und ein weiteres Mal nach vier Wochen geröntgt. Abbildung 6.38 veranschaulicht die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchung. Das schwarze Diffraktogramm zeigt hierbei die Situation des Phasenbestands kurz nach Probenentnahme der sekundären Phasen aus dem Argon gefluteten Schlenkgefäß. Dabei sind deutlich die Reflexe von Eisen und einer möglichen Fe(II)-Verbindung zu erkennen. Es kann sich hierbei um Lawrencit handeln, da dieses Mineral mit der Zusammensetzung $FeCl_2$ eine Schichtstruktur aufweist (vgl. Anhang E Strukturen, Abbildung E18). Der Ebenenabstand in c-Richtung beträgt ca. $5,85 \text{ \AA}$ [VET 75] und ist damit ca. $0,2 \text{ \AA}$ größer als der beobachtete Abstand. Es ist vorstellbar, dass ein Teil der Chloridionen durch Hydroxide ersetzt wurde, was in direkter Folge eine Verkleinerung des Schichtabstands nach sich zieht. Als Strukturformel kann somit $Fe(Cl,OH)_2$ angenommen werden.

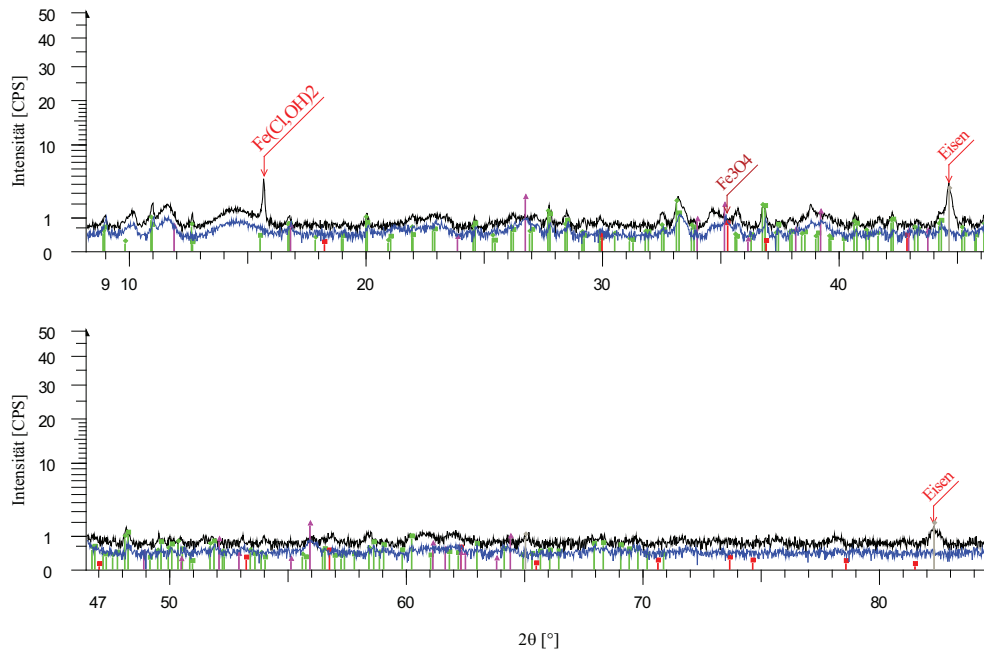


Abb. 6.38: Oxidation eisenhaltiger Phasen der Kornfraktion $> 63 \mu m$ im System U_3Si_2 -Al in Lauge 2 innerhalb von vier Wochen

Nach vier Wochen sind diese Reflexlagen vollständig verschwunden und im Gegenzug sind neue Reflexe erkennbar, die Akaganeit und/oder Magnetit zuzuordnen sind. Offensichtlich wurde das elementare Eisen oxidiert. Eine neuerliche Untersuchung an der Originalprobe bestätigt diese Prozesse (vgl. Anhang C, Abbildung C21). Bezüglich der Umwandlung Lawrencits können folgerichtig analoge Annahmen getroffen werden. Da diese Beobachtung in vergleichbarer Weise auf das UAl_x -Al-System zutrifft, sind die Zusammenhänge bereits in Kapitel 6.2.2.4 (vgl. Abbildung 6.22) umfassend beschrieben.

Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.26 gegeben. Für die weiteren Betrachtungen wird daher von einem Vorhandensein des Lawrencits ausgegangen, da zudem die Reflexform auch sehr stark derjenigen im entsprechenden UAl_x -Al-System ähnelt (vgl. Kapitel 6.2.2.4, Abbildung 6.21). Neu in Erscheinung tritt in dieser Korngrößenfraktion $> 63 \mu m$ elementares Eisen (grau). Wie schon für die Kornfraktion $> 63 \mu m$ des Systems UAl_x -Al in Lauge 2 (vgl. Kapitel 6.2.2.4) wurde auch hier die Intensität des gemessenen Diffraktogramms um mehrere hundert CPS nach oben korrigiert (vgl. Abbildung 6.39 und Anhang C, Abbildungen C5 bis C9), um für die Quantifizierung eine geeignete Beschreibung des Untergrunds mittels eines Polynoms n-ten Grades zu ermöglichen.

Tab. 6.26: Phasen im System U_3Si_2 -Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.36
Lesukit	$Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$	00-031-0006 00-050-1640	grün
LDH – Hydrotalkit	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$	01-089-0460	
LDH – Sulfathaltig (Zincowoodwardit)*	$(Zn_{0,625}Al_{0,375})(OH)_2(SO_4)_{0,188}$	01-070-6422	rot
LDH – Greenrust	$Fe(OH,Cl)_{2,55}$	00-040-127	
Lepidokrokit	$FeO(OH)$	01-070-8045	
Akaganeit	$FeO(OH)$	00-034-1266	blau
Lawrencit	$Fe(Cl,OH)_2$	01-070-1634	
Uransilizid	U_3Si_2	00-047-1070	orange
Eisen	Fe	00-006-0696	grau

*Annahme: Die Zinkposition dürfte wohl von Magnesium besetzt sein.

Die Abbildung 6.38 zeigt exemplarisch den Rietveld-Plot mit 400 CPS Intensitätsaddition der Grobfraktion $> 63 \mu\text{m}$. Die Motivation der gewählten Vorgehensweise hierfür ist in Kapitel 6.2.2.4 bereits ausführlich beschrieben. Für die pauschale Quantifizierung (vgl. Tabelle 6.27) der kristallinen und amorphen Anteile wurde über alle Intensitäten von 200 bis 600 CPS gemittelt. Die Gütekriterien R_{wp} , R_{exp} und der sich hiervon ableitende „Goodness of Fit“ dürfen jedoch nicht mehr als Qualitätsmerkmal angeführt werden, da durch diesen Kunstgriff deren Werte stark beeinflusst werden und somit ihre Aussagekraft verlieren.

Die gute Qualität der Quantifizierung kann visuell anhand des Verlaufs des Differenzplots (vgl. Abbildung 6.39 graue Kurve) gezeigt werden, da bei dem Differenzplot bei 350 CPS nur geringe Abweichungen zu beobachten sind. Das beobachtbare verstärkte Rauschen ist dabei auf den Rückgang der Intensitäten aufgrund geringer Massenanteile der kristallinen Phasen zurückzuführen (vgl. Anhang C, Abbildung C3). In der nachfolgenden Abbildung 6.40 wurde wie schon in Kapitel 6.2.2.4 der Frage nachgegangen wie sich die quantitativen Phasenanteile in Abhängigkeit von der aufaddierten Intensität ändern.

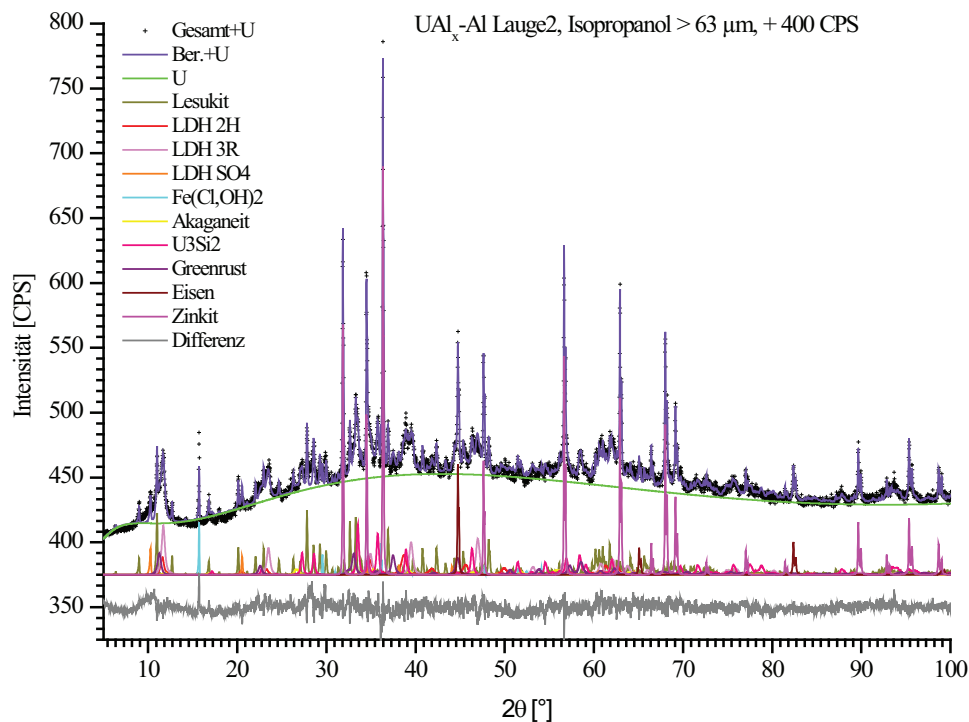


Abb. 6.39: Rietveld-Plot des Systems $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol

Lesukit und die amorphen Anteile zeigen gegenüber den anderen Phasen hierbei größere und gegenläufige Schwankungen bezüglich ihrer Quantitäten in Abhängigkeit von der aufaddierten Intensität. Diese Korrelation wurde schon in dem System UAlx-Al in Lauge 2 für die Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ beobachtet (vgl. Kapitel 6.2.2.4, Abbildung 6.23).

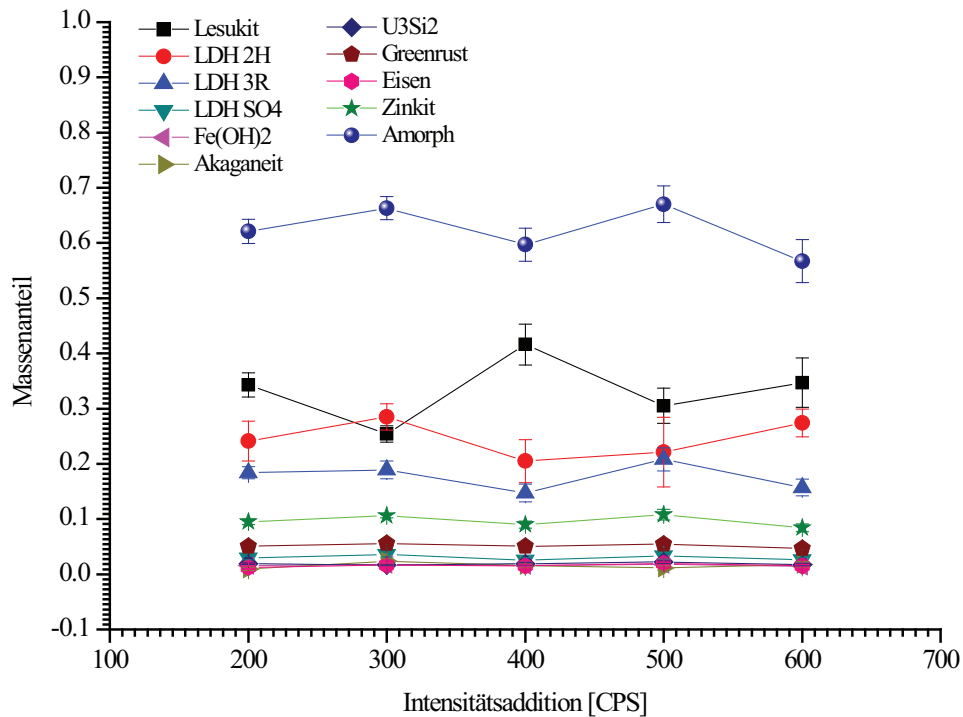


Abb. 6.40: Abhängigkeit des Phasenbestands von der aufaddierten Intensität

Die Quantifizierung des Phasenbestands ist Tabelle 6.27 zu entnehmen. Als Hauptphasen treten jeweils mit ca. 14 Massenprozent Lesukit und in Summe > 20 Massenprozent die LDH-Verbindungen auf. Akzessorisch vorhanden sind Akaganeit, Lawrencit und Eisen sowie residualer unkorrodierter Brennstoff der Zusammensetzungen U_3Si_2 . Zudem lässt sich beobachten, dass mit Zunahme der Korngröße auch der Gehalt an amorphen Anteilen zunimmt, welcher mit über 60 Massenprozent nun den größten Anteil des kompletten Phasenbestands ausmacht. Eine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem mit 3,63 Massenprozent und tatsächlich eingewogenen Zinkitstandard mit 3,85 Massenprozent ist wiederum erzielt worden.

Tab. 6.27: Quantifizierung des Systems $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
Lesukit	13,87	1,26
LDH 2H	10,21	1,56
LDH 3R	7,37	0,66
LDH Sulfat	1,26	0,19
Greenrust	2,15	0,21
Akaganeit	0,65	0,17
Lawrencit	0,68	0,07
Eisen	0,66	0,10
U_3Si_2	0,78	0,07
Zinkit berechnet	3,63	0,24
Zinkit Einwaage	3,85	---
Amorph	62,36	2,74

6.2.3.4 Massenbilanz der sekundären Phasen für das System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ /Lauge 2 in Isopropanol

Die Massenausbeute der festen in Isopropanol aufbereiteten Phasen für das System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ betrug 3,1444 g (vgl. Kapitel 6.2.1, Tabelle 6.2 und Abbildung 6.9). Die prozentuale korngrößenabhängige Verteilung der sekundären Phasen, bezogen auf die Gesamtmasse, ist in Abbildung 6.41 in Form eines Balkendiagramms dargestellt. Im Gegensatz zu dem $\text{UAl}_x\text{-Al}$ -Brennstoff ist in diesem System ($\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2) nahezu das Doppelte an Festphasenausbeute für die sekundären Phasen erzielt worden (vgl. Kapitel 6.2.1 und 6.2.2). Abgesehen von der Korngrößenfraktion $> 63 \mu\text{m}$ ist der Lesukit die dominierende kristalline Phase. Denn mit zunehmender Korngröße treten nun auch die LDH-Verbindungen, zu denen auch der Greenrust gerechnet werden muss, in den Vordergrund. Bei pauschaler Gesamtbetrachtung bleibt dennoch der Lesukit mit ca. 33 Prozent ($\equiv 1,05282 \text{ g}$) die am häufigsten auftretende kristalline Phase. Akaganeit und Goethit sind, sofern vorhanden, in allen Kornfraktionen lediglich in Spuren präsent. Elementares Eisen ist hingegen ausschließlich in der Grobfraktion $> 63 \mu\text{m}$ beobachtbar.

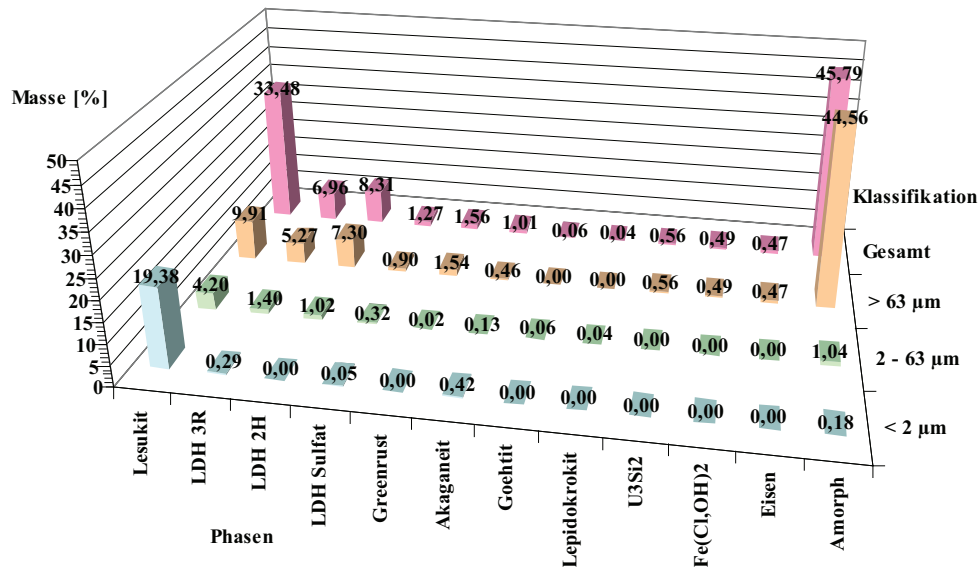


Abb. 6.41: Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System U_3Si_2 -Al/Lauge 2 in Isopropanol

Als Träger für das ursprünglich vorgelegte zweiwertige Eisen kommt Greenrust und Lawrencit in Betracht. Letzterer findet sich hierbei in den Kornfraktionen $> 63 \mu m$. Diese Beobachtung mag jedoch in der gewählten Probenaufbereitung (Siebung) für diese Kornfraktion begründet liegen (vgl. Kapitel 6.2.2.4).

Unkorrodiertes Brennstoff der Zusammensetzung U_3Si_2 findet sich ebenso wie Eisen lediglich in der Grobfraktion $> 63 \mu m$ wieder. Der amorphe Anteil hat bei pauschaler Gesamtbetrachtung gegenüber dem mit Isopropanol aufbereiteten System UAl_x -Al/Lauge 2 auch deutlich zugenommen und macht mehr als 45 Prozent ($\equiv 1,4399 g$) des gesamten Festphasenbestands aus. Dieser Anteil konzentriert sich hierbei vor allem auf die Grobfraktion $> 63 \mu m$.

Allgemein spielt der gesamte amorphe Anteil eine wichtige Rolle bei der Betrachtung der Uranbilanz, da bei überschlägiger Rechnung die auf Grundlage von U_3Si_2 bestimmten Urangelhalte nur ca. 4 Prozent ($\equiv 0,069 g$) des ursprünglich eingesetzten Urans ausmachen.

Ein Überblick hinsichtlich der Wiederfindung weiterer ausgewählter Elemente in den sekundären Phasen findet sich in Tabelle 6.28 (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 4.3). Der geringe Eisengehalt (< 9 Prozent) spiegelt das reduzierte Vorhandensein kristalliner eisenhaltiger Phasen wider (vgl. Abbildung 6.41). Die geringen Mengen an Silizium ergeben sich durch das Auftreten von unkorrodiertem U_3Si_2 -Brennstoffresten.

Tab. 6.28: Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System U_3Si_2 -Al in Lauge 2 mit Isopropanolaufbereitung

Element	In kristallinen sekundären Phasen gebunden	
	[%]	[g]
Uran	4,07	0,069
Magnesium	35,72	0,467
Eisen	8,67	0,232
Aluminium	57,68	1,363
Silizium	3,52	0,011
Schwefel	122,46	0,008

Von besonderem Interesse ist das Verhalten von Schwefel, dessen Anteil mit 122 Prozent überschätzt wird, da nicht mehr als 100 Prozent möglich sind. Dennoch zeigt dieses Ergebnis unter Berücksichtigung von rechnerischen als auch von bestehenden Unsicherheiten bei der Einwaage geringer Mengen schwefelhaltiger Ausgangsstoffe ($< 0,007\text{g}$) wie bei der Probenteilung, dass Schwefel in Form von Sulfat vollständig in kristalline Phasen eingebunden wird. Die Wirtsphase für Sulfat stellt hierbei eine Verbindung der LDH-Gruppe dar. In Tabelle 6.29 ist die Verteilung der Eisenmasse von 0,232 g in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe zusammengestellt.

Tab. 6.29: Verteilung des Eisens in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe in den sek. Phasen

Wirtsphase	Wertigkeit	Anteil Fe-Oxidationsstufen	In sek. Phasen
		[%]	
Eisen (elementar)	0	25,83	0,0629
Greenrust/Lawrencit	2+	46,96	0,1143
Div. Eisenoxyhydroxide	3+	27,22	0,0663

6.2.3.5 U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $< 2\text{ }\mu\text{m}$, Wasser

In dem in Abbildung 6.42 dargestellten Diffraktogramm der kleinsten, der mit destilliertem Wasser aufbereiteten Kornfraktion $< 2\text{ }\mu\text{m}$ sind sechs verschiedene sekundäre Phasen als Korrosionsprodukte zu beobachten. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurde sowohl die Intensität (y-Achse) im Quadratwurzelmaßstab skaliert als auch das Diffraktogramm in zwei Teile von $5^\circ - 45^\circ$ und $45^\circ - 90^\circ$ 2θ segmentiert.

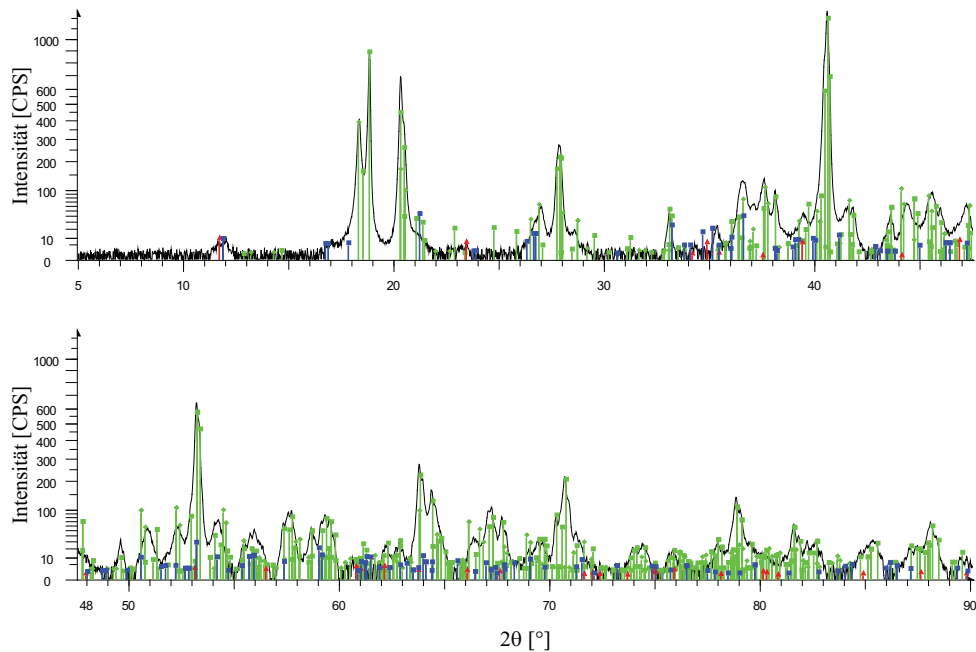


Abb. 6.42: Phasen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser

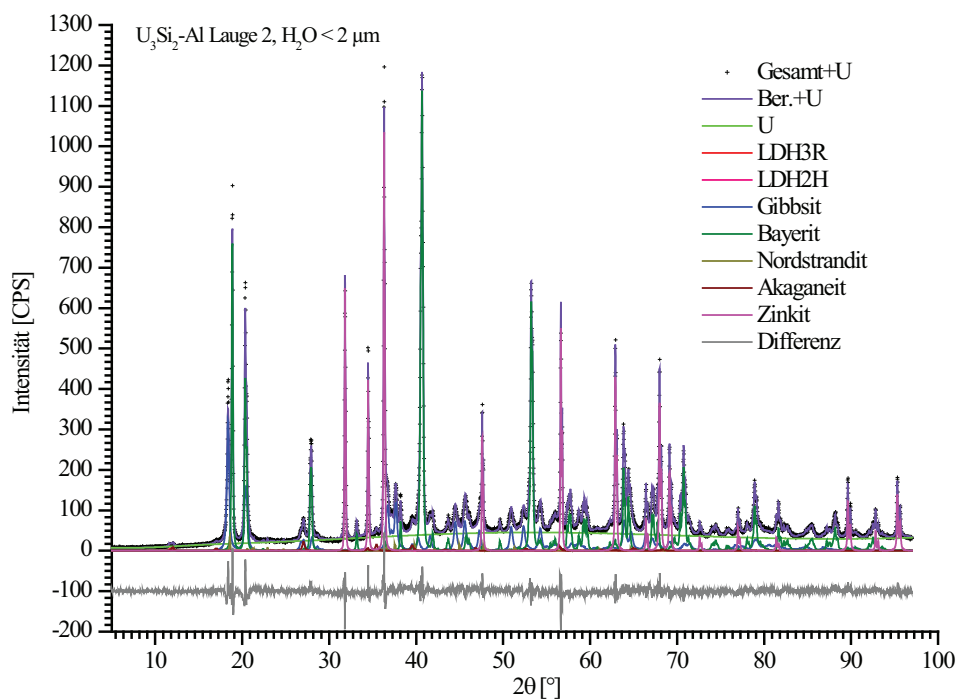
Die Präparathöhenfehlerkorrektur beträgt 0,146 mm. Identifiziert wurden hauptsächlich die Aluminiumhydroxide Gibbsit, Bayerit und Nordstrandit, deren Reflexlagen mit grügefärbten PDF-2-Datenbankeinträgen im Diffraktogramm unterlegt wurden.

Als weitere beobachtbare Phase ist die LDH-Verbindung Hydrotalkit vorhanden (siehe Anhang E „Strukturen“, Abbildung E17), die mit rot markierten PDF-2-Karteneinträgen unterlegt wurde. Als dritte Verbindungsspezies wurden Eisenoxyhydroxidverbindungen identifiziert, deren Reflexlagen im Diffraktogramm mit blau markierten PDF-2-Datenbankeinträgen unterlegt wurden. Es handelt sich um die Mineralphasen Akaganeit und Goethit. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.30 gegeben. Um eine quantitative Abschätzung der Korrosionsprodukte zu erhalten, wurde mit den identifizierten Phasen eine Rietveldanalyse durchgeführt. Details zur Handhabung stapelfehlgeordneter LDH-Verbindungen im Rahmen der Quantifizierung wurden bereits in Kapitel 6.2.2.3 erläutert. Das graphische Ergebnis dieser Analyse ist Abbildung 6.43 dargestellt. Im Gegensatz zur qualitativen Analyse (siehe Abb. 6.42) konnte bei der Rietveldrechnung auf den Goethit verzichtet werden, da durch vorhergehende Testrechnungen diese Phase keinen Beitrag für die quantitative Analyse des übrigen Phasenbestands liefert.

Tab. 6.30: Phasen im System U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.42
Bayerit	$Al(OH)_3$	01-074-1119	grün
Gibbsit	$Al(OH)_3$	01-074-1775	
Nordstrandit	$Al(OH)_3$	01-085-1049	
LDH Hydrotalkit	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$	01-089-0460	rot
Akaganeit	$Fe_8(O,OH)_{16}Cl_{1,3}$	00-042-1315	blau
Goethit	$FeO(OH)$	01-081-0462	

Die gute Qualität der Quantifizierung zeigt sich am Differenz-Plot (graue Kurve in Abbildung 6.42) mit nur geringen Abweichungen von der gedachten Nulllinie bei -100 CPS. Der gewichtete R_{wp} -Wert mit 6,99 Prozent und der Erwartungswert R_{exp} mit 3,64 Prozent ergeben einen „Goodness of Fit“-Wert von 1,77 und verdeutlichen zusätzlich die gute Qualität der durchgeführten Quantifizierung.

Abb. 6.43: Rietveld-Plot des Systems U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser

In Abbildung 6.44 ist das graphische Resultat des alternativen Rietveldansatzes nach Solovyov [SOL 04] beispielhaft für die Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$ dargestellt. Die Verwendung dieses analytischen Verfahrens findet ihren praktischen Nutzen vor allem dann, wenn der Verlauf des Untergrunds durch starke Modulationen nicht mehr oder nur minder gut durch einen Polynom x-ten Grades beschrieben werden kann. Wie schon im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge mit Wasser aufgearbeitet trifft dies auch auf für die gemessenen Diffraktogramme der Kornfraktionen $> 2 \mu\text{m}$ dieses Systems zu (vgl. Anhang C, Abbildung C1, C2 und C12, C13, Anhang B, Abbildung B1 bis B4).

Die theoretischen Grundlagen zu diesem Verfahren finden sich in Kapitel 5.1.5.1 Eine Beschreibung der erstmaligen Anwendung dieses methodischen Ansatzes für das zu diesem in analoger Weise mit Wasser aufgearbeiteten System – $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2 – findet sich in Kapitel 6.2.2.6.

Die grüne Kurve in Abbildung 6.44 stellt auch eine Differenz dar, die jedoch nicht mit derjenigen Differenzkurve (grau) in Abbildung 6.43 vergleichbar ist, da die Differenz im ersten Fall mittels Subtraktion der Summe aus berechneten Einzelphasen und Untergrund von dem gemessenem Diffraktogramm bestimmt wird.

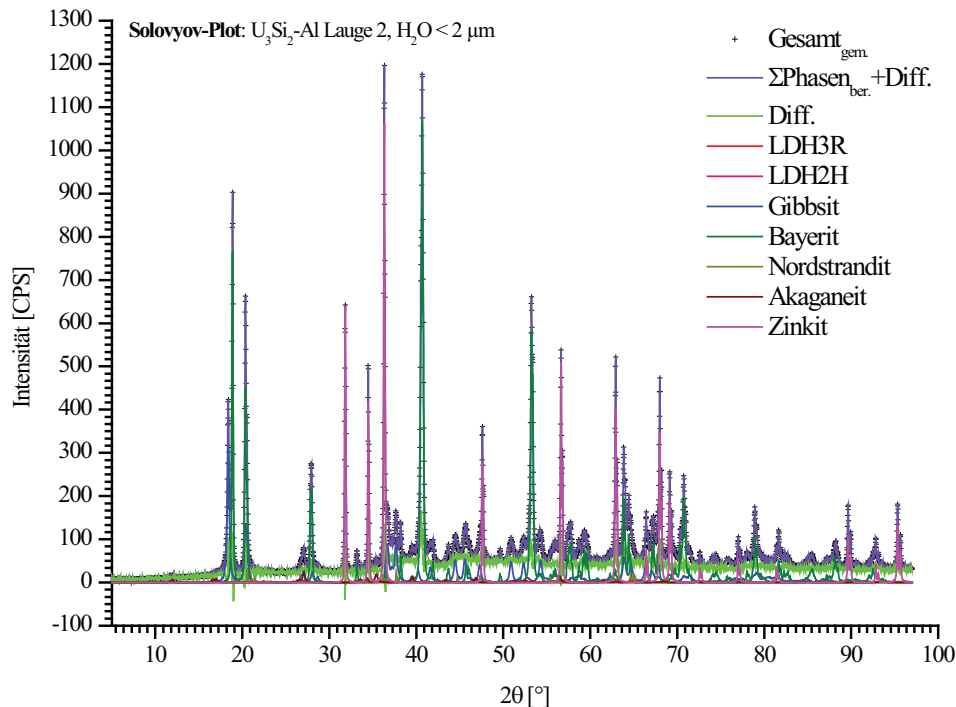


Abb. 6.44: Solovyov-Plot des Systems $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Wasser

Nach Solovyov [SOL 04] wird die Differenz nur durch die Subtraktion der Summe der Einzelphasen von dem gemessenen Diffraktogramm ermittelt. In Tabelle 6.31 sind die Ergebnisse der Quantifizierung dieser beiden Ansätze in vergleichender Weise gegenübergestellt. Dieser Vergleich zwischen den beiden Methoden zeigt, wie bereits für das System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ demonstriert, die gute Übereinstimmung der erzielten Resultate und unterstreicht damit die gute erreichbare Reproduzierbarkeit der Methode nach Solovyov. In diesem Fall lässt sich neben den amorphen Anteilen, dem Zinkitgehalt und den kristallinen Phasen sogar eine gute Übereinstimmung für die Akaganeitgehalte erzielen (vgl. Kapitel 6.2.2.6, Tabelle 6.14). Im Detail lässt sich für die Quantifizierung festhalten, dass Bayerit mit ca. 42,5 Massenprozent den größten Anteil der kristallinen Phasen ausmacht. Mit über 20 Massenprozent stellt Gibbsit auch eine Hauptphase dar. Dieser wird jedoch bei Anwendung der Solovyov-Methode gegenüber dem klassischen Rietveldansatz mit einer Differenz von 5 Massenprozent unterbestimmt.

Alle weiteren kristallinen Bestandteile treten im Gegensatz hierzu nur untergeordnet auf. Die amorphen Anteile liegen hier etwa bei 30 Massenprozent.

Tab. 6.31: Vergleich der Quantifizierung nach Rietveld und Solovyov für das System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Wasser

Phasen	Rietveld-Methode		Solovyov-Methode	
	Masse [%]	Fehler [%]	Masse [%]	Fehler [%]
LDH 3R	0,51	0,10	0,22	0,05
LDH 2H	0,10	0,06	0,42	0,13
Gibbsit	25,60	0,34	20,77	0,33
Bayerit	42,52	0,35	42,63	0,35
Nordstrandit	1,45	0,10	1,56	0,13
Akaganeit	1,38	0,10	1,65	0,11
Zinkit berechnet	7,56	0,07	7,51	0,09
Zinkit Einwaage	7,79	---	7,79	---
Amorph	28,43	0,69	32,74	0,98

6.2.3.6 $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu\text{m}$, Wasser

In der mittels der Atterbergmethode extrahierten Kornfraktion $2 - 63 \mu\text{m}$ sind die beobachtbaren Reflexlagen nach vorheriger Präparathöhenfehlerkorrektur des Diffraktogramms von $0,208 \text{ mm}$ insgesamt zehn Phasen aus der PDF-2-Datenbank zuzuordnen gewesen. Das graphische Resultat dieser qualitativen Phasenbestimmung ist in

Abbildung 6.45 dargestellt. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurden sowohl die Intensität (y-Achse) im Quadratwurzelmaßstab skaliert als auch das Diffraktogramm in zwei Teile von $10^\circ - 50^\circ$ und $50^\circ - 90^\circ$ 2θ segmentiert. Die Phasenidentifizierung mittels „Search-Match“ liefert wie schon bei der Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$ die prominent hervortretenden Aluminiumhydroxide Gibbsit, Bayerit und Nordstrandit (grün).

Als Verbindungen des LDH-Typs, finden sich Hydrotalkit und Greenrust (rot). Für die Vertreter der Eisenoxyhydroxide sind Akaganeit sowie Goethit im Diffraktogramm beobachtbar (blau). Als mögliche neue identifizierbare Phasen treten hinzu Hibschiit (hellblau) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1,25}(\text{OH})_7$ und/oder Phillipsit $\text{KCa}(\text{Si}_5\text{Al}_3)\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (braun) und zusätzlich Uransilicid als unkorrodiertes Brennstoffresiduum mit der Zusammensetzung U_3Si_2 (orange). Das mögliche Auftreten von Hibschiit und/oder Phillipsit begründet sich mit der Beobachtung eines neuen Reflexes bei ca. $32,4^\circ 2\theta$ ($d = 2,76 \text{ \AA}$), der im entsprechenden System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ nicht zu sehen ist.

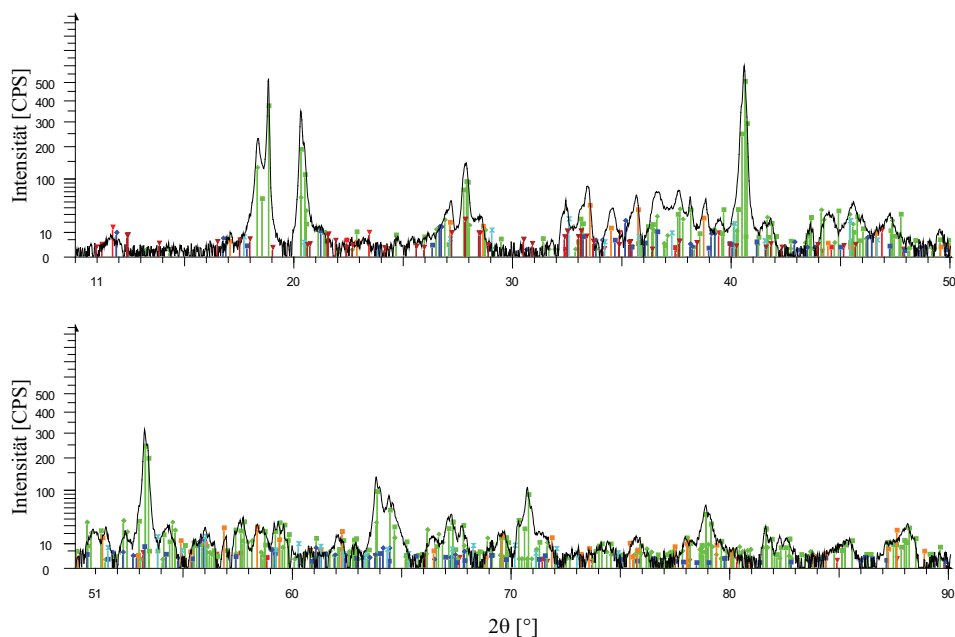


Abb. 6.45: Phasen im System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu\text{m}$, Wasser

Da in diesem Brennstoffsystem keine Siliziumkomponente vorhanden ist, mag es unter diesen Gesichtspunkten plausibel erscheinen, diesen Reflex siliziumhaltigen Phasen zuzuordnen, deren Entstehung bei der Korrosion von $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ im Autoklaven unter den gegebenen Bedingungen als wahrscheinlich anzusehen ist.

Ersterer ist kubisch und wird mineralogisch der Granatgruppe zugeordnet [TAY 97], innerhalb derer die chemische Zusammensetzung großen Schwankungsbreiten unterworfen sein kann. Die Bildung dieses Minerals wird neben natürlichen Entstehungsprozessen auch während der Hydratation von Zementen beobachtet, d.h. unter moderaten Temperaturbedingungen unterhalb von 100 °C. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.32 gegeben.

Um eine quantitative Abschätzung der Korrosionsprodukte zu erhalten, wurde mit den identifizierten Phasen eine Rietveldanalyse durchgeführt. Details zur Handhabung stapelfehlgeordneter LDH-Verbindungen im Rahmen der Quantifizierung wurden bereits eingehend in Kapitel 6.2.2.3 erläutert.

Wie schon im vorhergehenden Kapitel, wurde auch für diese Kornfraktion eine Rietveldrechnung nach Solovoyov [SOL 04] durchgeführt. Das graphische Ergebnis dieser Analyse ist Anhang B in Abbildung B1 dargestellt.

Tab. 6.32: Phasen im System U_3Si_2 -Al – Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Wasser

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.45
Bayerit	$Al(OH)_3$	01-074-1119	grün
Gibbsit	$Al(OH)_3$	01-074-1775	
Nordstrandit	$Al(OH)_3$	01-085-1049	
LDH Hydrotalkit	$(Mg_{0,667}Al_{0,333})(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$	01-089-0460	rot
LDH – Greenrust	$Fe(OH,Cl)_{2,55}$	00-040-0127	
Akaganeit	$Fe_8(O,OH)_{16}Cl_{1,3}$	00-042-1315	blau
Goethit	$FeO(OH)$	01-081-0462	
Hibschit	$Ca_3Al_2(SiO_4)_{1,25}(OH)_7$	00-045-1447	hellblau
Phillipsit	$KCa(Si_5Al_3)O_{16} \cdot 6H_2O$	00-039-1375	braun
Uransilizid	U_3Si_2	00-047-1070	orange

In Tabelle 6.33 sind die Ergebnisse der Quantifizierung für das System U_3Si_2 -Al – Lauge 2, Wasser, 2 – 63 μm zusammengefasst. Im Endresultat zeigt sich, dass das eventuelle Auftreten von Goethit durch die Quantifizierung nicht bestätigt werden konnte. Als Hauptphasen sind die Aluminiumhydroxide Bayerit (27,24 Massenprozent), Gibbsit mit knapp 12 und Nordstrandit mit mehr als 5 Massenprozent zu benennen. Alle weiteren beobachteten kristallinen Phasen treten mit weniger als 5 Massenprozent lediglich akzessorisch auf. Mit

Ergebnisse

47,77 Massenprozent ist knapp die Hälfte der festen Bestandteile amorphen Anteilen zuzuordnen.

Tab. 6.33: Quantifizierung nach Solovyov für das System U_3Si_2 -Al – Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Wasser

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
LDH 3R	0,23	0,07
LDH 2H	0,34	0,11
LDH Greenrust	0,05	0,01
Gibbsit	11,71	0,25
Bayerit	27,24	0,32
Nordstrandit	5,14	0,15
U_3Si_2	0,97	0,02
Akaganeit	0,95	0,07
Phillipsit	4,38	0,19
Hibschit	1,22	0,13
Zinkit berechnet	6,20	0,22
Zinkit Einwaage	6,58	---
Amorph	47,77	1,70

Eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten (6,20 Massenprozent) und dem tatsächlich eingewogenen (6,58 Massenprozent) Gehalt an Zinkitstandard wurde wiederum erzielt.

6.2.3.7 $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Wasser

Der Phasenbestand in der größten mittels Siebung gewonnenen Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ ist in Abbildung 6.46 dargestellt.

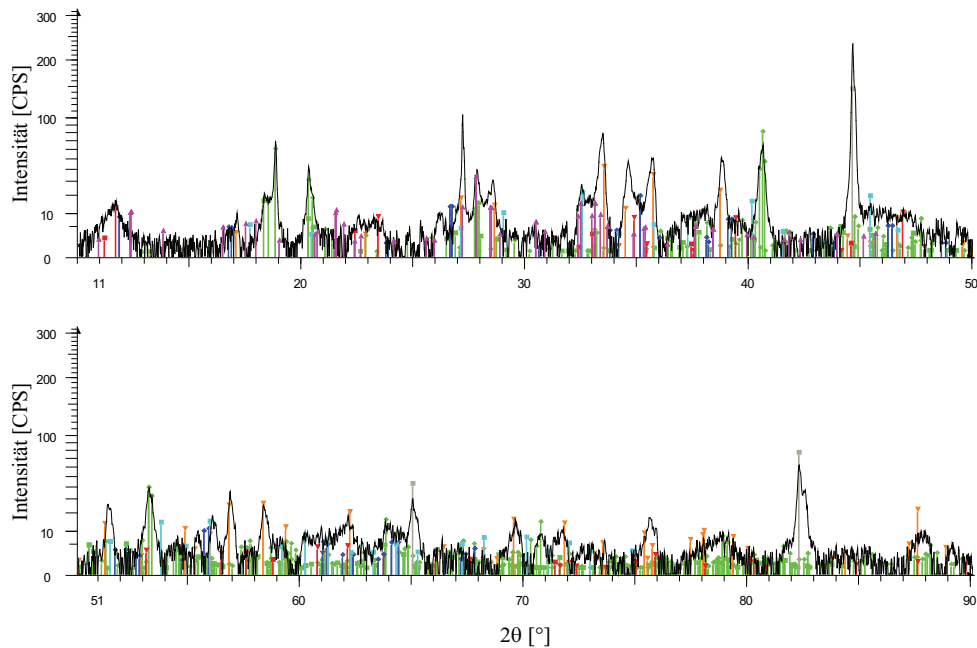


Abb. 6.46: Phasen im System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Wasser

Vor der Phasenidentifizierung wurde eine Präparathöhenfehlerkorrektur des von 10° bis 50° und von 50° bis 90° 2θ segmentierten Diffraktogramms von $0,156 \text{ mm}$ durchgeführt. Die Ordinate wurde im Quadratwurzelmaßstab skaliert. Als in allen Kornfraktionen auftretende Phasen konnten wiederum Reflexlagen klar den Aluminiumhydroxiden Bayerit, Gibbsit und Nordstrandit zugeordnet werden (grün). Als in den Fraktionen $2 - 63 \mu\text{m}$ und $> 63 \mu\text{m}$ gemeinsam beobachtbare Phasen finden sich die Verbindungen des LDH-Typs Hydrotalkit und Greenrust (rot). Unkorrodierter Uransilizidbrennstoff (orange) mit der Zusammensetzung U_3Si_2 ist im Diffraktogramm erneut und sehr deutlich zu beobachten. Als einziger Vertreter der Eisenoxyhydroxidverbindungen ist lediglich Akaganeit (blau) identifizierbar. Wie schon für die Kornfraktion $2 - 63 \mu\text{m}$ tritt auch in der größeren Fraktion ein neuer Reflex bei ca. $32,4^\circ 2\theta$ ($d = 2,76 \text{ \AA}$) auf. Dieser Reflex lässt sich daher wieder den möglichen Phasen Hibschit (hellblau) $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1,25}(\text{OH})_7$ und/oder Phillipsit $\text{KCa}(\text{Si}_5\text{Al}_3)\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (braun) zuordnen.

Die Reflexlagen des elementaren Eisens (grau), bislang in den feineren Kornfraktionen $< 63 \mu\text{m}$ nicht nachweisbar, sind in der Grobfraktion nun wiederum deutlich zu beobachten. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.34 gegeben. Das graphische Ergebnis der im Anschluss durchgeführten Rietveldanalyse ist in Abbildung Anhang B in Abbildung B2 dargestellt. Details zur Handhabung stapelfehlgeordneter LDH-Verbindungen im Rahmen der Quantifizierung wurden bereits in Kapitel 6.2.2.3 eingehend erläutert. Für dieses System konnte der Hibschtgehalt auch quantifiziert werden, der jedoch mit 0,07 Massenprozent nur sehr gering ausfällt. Grundsätzlich gibt es keine Phase in dieser Kornfraktion, die mehr als 6 Massenprozent aufweist. Mehr als 5 Massenprozent weisen lediglich LDH 2H, Nordstrandit und Bayerit auf. In Tabelle 6.35 sind die Ergebnisse der Quantifizierung zusammengefasst.

Tab. 6.34: Phasen im System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Wasser

Phase	Zusammensetzung	PDF-Eintrag	Farbe in Abb. 6.46
Bayerit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	01-074-1119	grün
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	01-074-1775	
Nordstrandit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	01-085-1049	
LDH Hydrotalkit	$(\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333})(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	01-089-0460	rot
LDH – Greenrust	$\text{Fe}(\text{OH},\text{Cl})_{2,55}$	00-040-0127	
Akaganeit	$\text{Fe}_8(\text{O},\text{OH})_{16}\text{Cl}_{1,3}$	00-042-1315	blau
Hibschit	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1,25}(\text{OH})_7$	00-045-1447	hellblau
Phillipsit	$\text{KCa}(\text{Si}_5\text{Al}_3)\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	00-039-1375	magenta
Uransilizid	U_3Si_2	00-047-1070	orange
Eisen	Fe	00-006-0696	grau

Wie sich auch schon in den bisher untersuchten Systemen gezeigt hat (vgl. Kapitel 6.2.2), lässt sich der größte amorphe Anteil in der Fraktion $> 63 \mu\text{m}$ beobachten.

Er macht in diesem Fall etwa 70 Massenprozent aus. Eine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem (3,61 Massenprozent) und tatsächlich eingewogenem (3,94 Massenprozent) Zinkitstandard ist wiederum erzielt worden.

Tab. 6.35: Quantifizierung nach Solovyov für das System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Wasser

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
LDH 3R	3,56	0,32
LDH 2H	5,22	0,18
LDH Greenrust	1,50	0,08
Gibbsit	0,96	0,07
Bayerit	5,78	0,14
Nordstrandit	5,58	0,13
Phillipsit	3,47	0,16
Hibschit	0,07	0,09
Akaganeit	1,36	0,07
Eisen	1,16	0,02
U_3Si_2	1,27	0,02
Zinkit berechnet	3,61	0,07
Zinkit Einwaage	3,94	---
Amorph	70,07	0,6

6.2.3.8 Massenbilanz der sekundären Phasen für das System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ /Lauge 2 in Wasser

Die Massenausbeute der festen in Isopropanol aufbereiteten Phasen für das System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ betrug 1,9271 g (vgl. Kapitel 6.2.1, Tabelle 6.2 und Abbildung 6.9). Die prozentuale, Korngrößenabhängige Verteilung der sekundären Phasen, bezogen auf diese Gesamtmasse, ist nachfolgend in Abbildung 6.47 in Form eines Balkendiagramms dargestellt. Im Vergleich zu dem mit Wasser aufbereitetem System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ /Lauge 2 zeigt sich eine Verdoppelung der Festphasenausbeute, eine Tendenz, die sich auch in dem mit Isopropanol aufbereiteten System beobachten lässt (vgl. Kapitel 6.2.2.5 und 6.2.3.4). Mit mehr als 30 Massenprozent sind in der Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ die größten amorphen Anteile zu verzeichnen, die insgesamt gesehen mehr als 50 Massenprozent ($\equiv 1,0018 \text{ g}$) ausmachen.

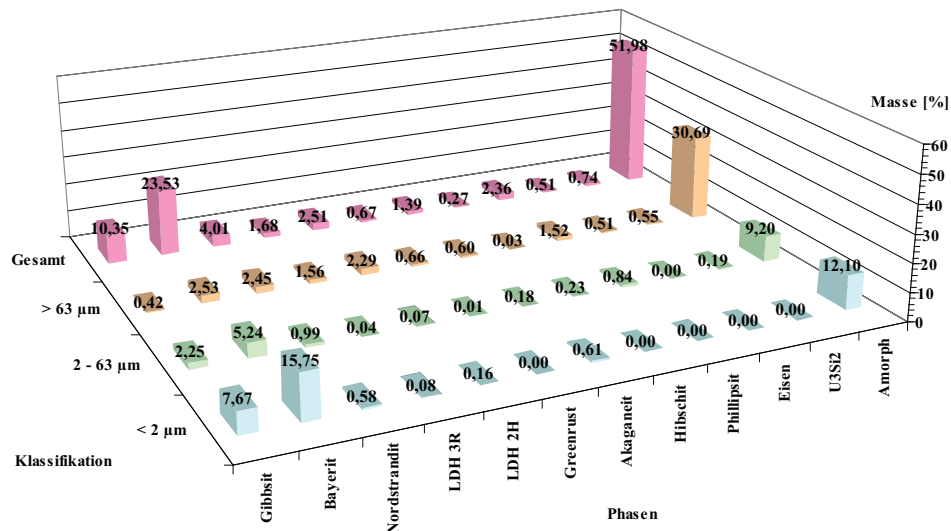


Abb. 6.47: Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al/Lauge 2}$ in Wasser

Die dominanten kristallinen Phasen sind Aluminiumhydroxide, allen voran der Bayerit. Deren Anteil reduziert sich jedoch mit Zunahme der Korngröße. Gegenüber dem mit Isopropanol aufbereiteten System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al/Lauge 2}$ sind die LDH-Verbindungen deutlich reduziert, wobei die sulfathaltige LDH-Verbindung nicht mehr zu beobachten ist. Vergleichbare Beobachtungen konnten bereits für den Brennstofftyp $\text{UAl}_x\text{-Al/Lauge 2}$ gemacht werden. Das Auftreten von unkorrodiertem Brennstoff in der Grobfraction ist eine weitere sich wiederholende Beobachtung. Insgesamt, d. h. unter Berücksichtigung aller Fraktionen, finden sich hiervon lediglich 0,74 Massenprozent ($\equiv 0,0143 \text{ g}$). Gleiches gilt auch wiederum für die Gegenwart von elementarem Eisen generell für diese Kornklasse (vgl. Kapitel 6.2.2.5, 6.2.2.9 und 6.2.3.4). Greenrust als möglicher Träger für ursprünglich in zweiwertiger Form vorgelegten Eisens findet sich in den Kornfraktionen $> 2 \mu\text{m}$ wieder. Ein Novum hingegen ist das akzessorische Auftreten von Phillipsit und/oder Hibaichit. Beide Phasen sind siliziumhaltig, sodass deren Bildung im Rahmen der Wasseraufbereitung dem Chemismus des Uransilizidbrennstoffs geschuldet sein mag. Bei der Betrachtung der Wiederfindung ausgewählter Leitelemente zeigt sich gegenüber dem mit Isopropanol aufbereiteten System (vgl. Tabelle 6.28), dass neben der massenbezogenen Reduktion auch deutlich eine prozentuale Abnahme gegenüber den ursprünglich vorgelegten Elementen zu beobachten ist. Eine Ausnahme stellt hierbei das Silizium dar, bei dem eine prozentuale wie auch eine massenbezogene Zunahme zu verzeichnen sind. Ein Überblick hierüber ist in nachfolgender Tabelle 6.36 gegeben (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 4.3).

Tab. 6.36: Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System U_3Si_2 -Al in Lauge 2 mit Wasseraufbereitung

Element	In kristallinen sekundären Phasen gebunden	
	[%]	[g]
Uran	3,31	0,053
Magnesium	5,57	0,077
Eisen	4,39	0,123
Aluminium	46,12	1,061
Silizium	16,19	0,045

Der geringe Urangehalt ist lediglich dem Vorhandensein von nicht korrodiertem Brennstoff der Zusammensetzung U_3Si_2 geschuldet. Wie schon in den anderen Systemen, sind keine weiteren kristallinen uranhaltigen Phasen in den verschiedenen Ansätzen nachgewiesen worden, sodass generell die amorphen Anteile als mögliche Wirtsphasen für Uran in Betracht gezogen werden können. In Tabelle 6.37 ist die Verteilung der Eisenmasse von 0,123 g in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe zusammengestellt. In diesem mit Wasser aufbereiteten System ist im Gegensatz zu dem analog behandelten Vergleichssystem UAl_x -Al in Lauge 2 zweiwertiges, an Greenrust gebundenes Eisen vorhanden, jedoch in sehr geringen Mengen.

Tab. 6.37: Verteilung des Eisens in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe in den sek. Phasen

Wirtsphase	Wertigkeit	Anteil Fe-Oxidationsstufen [%]	In sek. Phasen [g]
Eisen (elementar)	0	31,75	0,0391
Greenrust	2+	2,03	0,0025
Div. Eisenoxyhydroxide	3+	66,21	0,0816

6.2.4 System UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung

Um für die Korrosionsprodukte dieses Systems sowie für die dazugehörigen Rietveldrechnungen geeignete Diffraktogramme zur Verfügung zu haben, musste für das Messregime der 1-dimensionale VÅntec-Liniendetektor verwendet werden, da dieser gegenüber dem 0-dimensionalen NaJ-Szintillationspunktdetektor selbst bei kürzeren Messzeiten in der Lage ist, deutlich mehr Intensität zu registrieren. Aufgrund der damit einhergehenden Verbesserung der Zählstatistik wird auch die Qualität des Datensatzes

gesteigert. Bei vergleichbaren Messzeiten erhöht sich laut Herstellerangabe der Intensitätsgewinn um ca. zwei Größenordnungen.

Der Detektor musste allerdings diskriminiert werden, um die in den Detektor eintretende, d. h. die störende, durch das in der Probe vorhandene Eisen verursachte Fluoreszenzstrahlung zu unterdrücken (vgl. Kapitel 5.1.2).

6.2.4.1 $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße $< 2\ \mu\text{m}$, Isopropanol

In dem in Abbildung 6.48 dargestellten Diffraktogramm der kleinsten, mit Isopropanol aufbereiteten Kornfraktion $< 2\ \mu\text{m}$ sind drei verschiedene sekundäre Phasen als Korrosionsprodukte zu beobachten. Identifiziert wurden nach der Präparatfehlerhöhenkorrektur von $0,156\ \text{mm}^\dagger$ Gips (grün), Halbhydrat* (rot) sowie Goethit (blau). Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurde sowohl die Intensität (y-Achse) im Quadratwurzelmaßstab skaliert als auch das Diffraktogramm in zwei Teile von $7^\circ - 50^\circ$ und $50^\circ - 90^\circ$ 2θ segmentiert. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.38 gegeben.

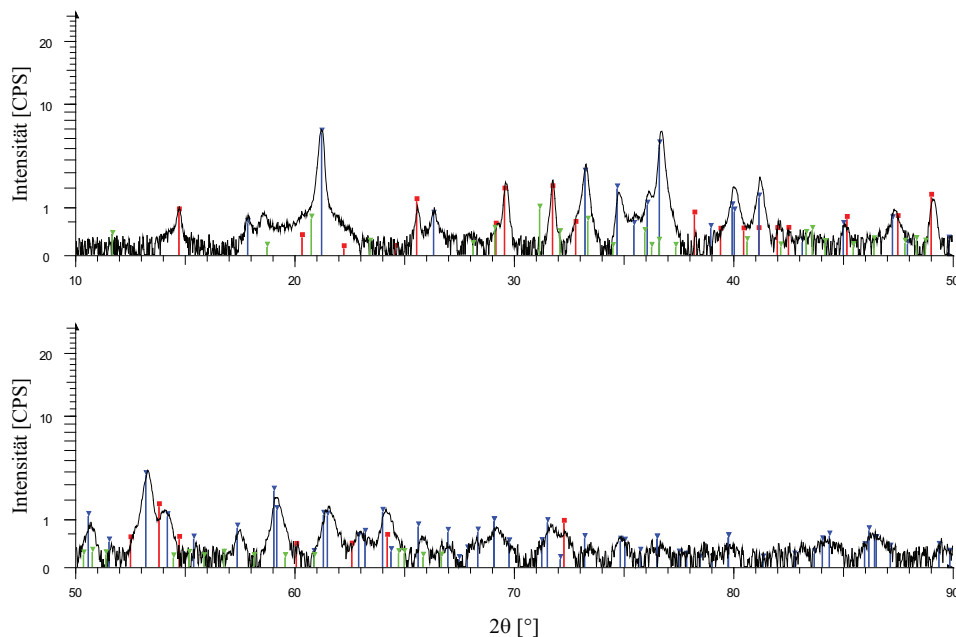


Abb. 6.48: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße $< 2\ \mu\text{m}$, Isopropanol

[†]0,156 mm ist wieder eine „Magische Zahl“ der Präparathöhenfehlerkorrektur (vgl. Kapitel 6.2.1 und 6.2.3.7).

*Halbhydrat wird alternativ auch als Bassanit bezeichnet.

Im Anschluss an die Phasenzuweisung der Reflexlagen wurde eine Rietveldrechnung zur quantitativen Phasenanalyse durchgeführt.

Tab. 6.38: Phasen im System UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol

Phase	Zusammensetzung	PDF-2-Eintrag	Farbe in Abb. 6.41
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	00-021-0816	grün
Halbhydrat	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	00-045-0848	rot
Goethit	$FeO(OH)$	01-081-0462	blau

Da, wie aus Abbildung 6.48 ersichtlich (vgl. Anhang C, Abbildung C9), der Untergrund, welcher für die Phasenidentifizierung vollständig abgezogen werden musste, in diesem System sehr starken Modulierungen unterworfen ist, wurde der Ansatz nach Solovyov [SOL 04] verwendet. Vorhergehende testweise durchgeführte Rietveldrechnungen nach konventionellem Schema, d. h. mit üblicher Polynombeschreibung des Untergrundverlaufs, erbrachten keine plausiblen Resultate bei Betrachtung dieses Systems: UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung.

Um eine Aussage über die Zuverlässigkeit dieser Methode nach Solovyov gegenüber Rietveldrechnungen mit konventioneller Untergrundbeschreibung, d.h. mittels Polynomen n-ten Grades zu treffen, wurden für die Systeme UAl_x-Al und U_3Si_2-Al in Lauge 2, entsprechende Test- und Vergleichsrechnungen durchgeführt. Beide Systeme gehören dabei zur Kornfraktion $< 2 \mu m$. Diese wurden mit Wasser aufgearbeitet und weisen auch mit Polynomen n-ten Grades einfach zu beschreibende Untergrundverläufe auf.

Die Resultate zeigten eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Quantifizierung (vgl. Kapitel 6.2.2.6 und 6.2.3.5). Weiter ist im Vergleich zu den Systemen mit Salzlauge als korrosionswirksames Formationswasser deutlich sichtbar, dass neben der starken Modulation der Untergrund überdies eine hohe Intensität aufweist, d. h. das Peak/Untergrund-Verhältnis hat sich deutlich verschlechtert bzw. verkleinert.

Im Ergebnis bedeutet diese Beobachtung, die auch durch die Resultate der Bestimmung amorpher Anteile bestätigt wird, dass der Anteil an kristallinen Phasen mit ca. 25 Massenprozent nur sehr gering ausfällt; der größte Teil der registrierten Intensität wird durch die hohen amorphen Anteile im Präparat verursacht.

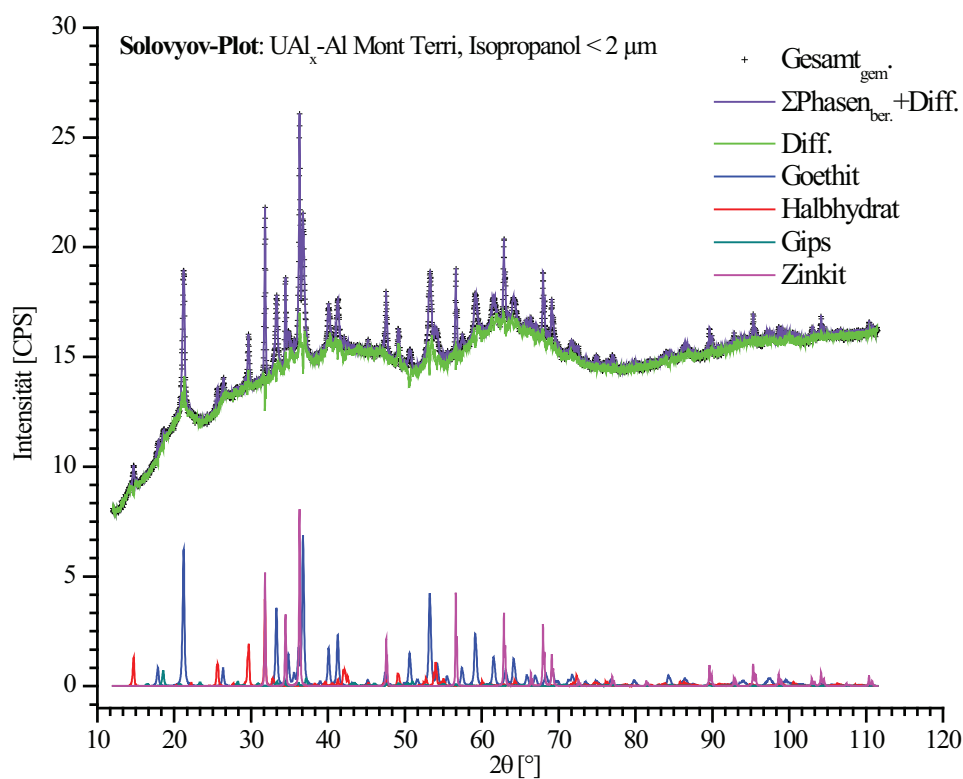


Abb. 6.49: Solovyov-Plot des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Isopropanol < 2 μm

In Tabelle 6.39 sind die Ergebnisse der Quantifizierung aufgelistet. Als kristalline Hauptphasen mit 17,51 bzw. 5,76 Massenprozent sind der Goethit und der Gips zu benennen.

Tab. 6.39: Quantifizierung des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße < 2 μm , Isopropanol

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
Goethit	17,51	0,20
Halbhydrat	5,76	0,14
Gips	1,22	0,06
Zinkit berechnet	3,20	0,12
Zinkit Einwaage	3,55	---
Amorph	75,50	1,10

Die neben Gips als zweite sulfathaltige Phase Halbhydrat* ist mit 1,22 Massenprozent nur als Akzessorium anzusehen. Eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten (3,20 Massenprozent) und dem tatsächlich eingewogenen (3,55 Massenprozent) internen Zinkitstandard konnte wiederum erzielt werden.

6.2.4.2 $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol

Wie das im vorangegangenen Kapitel 6.2.4.1 beschriebene System, wurde auch für die Korngrößenfraktion 2 – 63 μm der 1-dimensionale VÅntec-Liniendetektor verwendet. Die Vorteile sowie die allgemeinen Eigenschaften dieses Detektortyps sind in Kapitel 5.1.2 ausführlich dargelegt.

In der mittels der Atterbergmethode extrahierten Kornfraktion 2 – 63 μm waren die beobachtbaren Reflexlagen nach vorheriger Präparathöhenfehlerkorrektur des Diffraktogramms von 0,115 mm lediglich zwei Phasen – Gips (grün) und Goethit (blau) – aus der PDF-2-Datenbank zuzuordnen. Das graphische Resultat dieser qualitativen Phasenbestimmung ist in Abbildung 6.50 dargestellt.

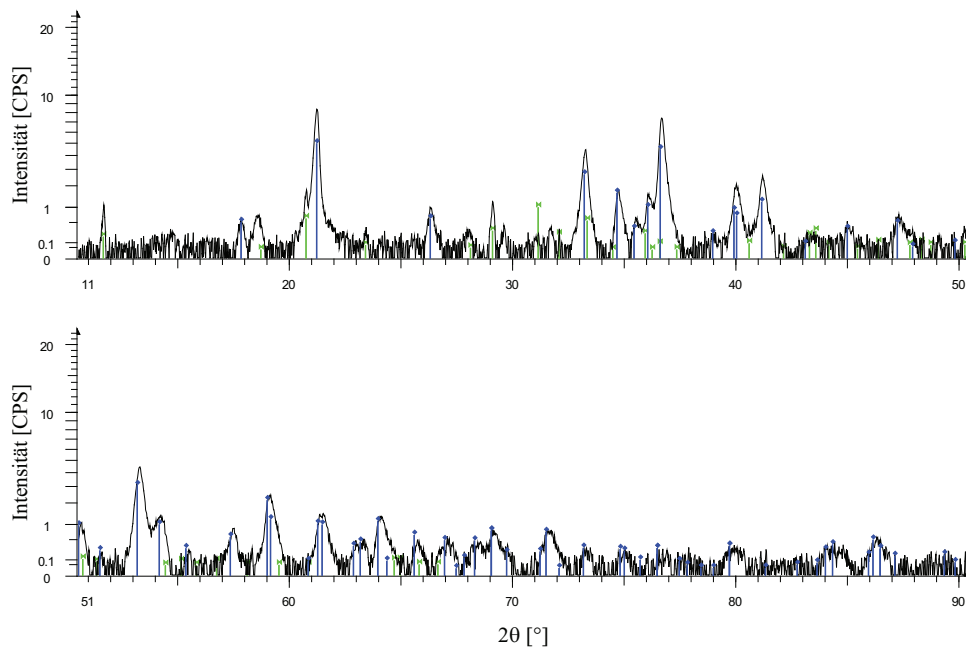


Abb. 6.50: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Isopropanol 2 – 63 μm

*Halbhydrat = $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurde sowohl die Intensität (y-Achse) im Quadratwurzelmaßstab skaliert als auch das Diffraktogramm in zwei Teile von $10^\circ - 50^\circ$ und $50^\circ - 90^\circ$ 2θ segmentiert. Die Phase Halbhydrat, die in der Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ noch zu beobachten war, tritt in dieser Kornfraktion $2 - 63 \mu\text{m}$ nun nicht mehr auf. Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.40 gegeben.

Tab. 6.40: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße $2 - 63 \mu\text{m}$, Isopropanol

Phase	Zusammensetzung	PDF-2-Eintrag	Farbe in Abb. 6.50
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-021-0816	grün
Goethit	$\text{FeO}(\text{OH})$	01-081-0462	blau

Das graphische Resultat der durchgeführten Rietveldrechnung ist in Abbildung 6.51 wiedergegeben. Es zeigt sich auch hier, dass das Diffraktogramm (vgl. Anhang C, Abbildung C9) im Vergleich mit dem der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ ebenso einen hohen und stark modulierenden Untergrundverlauf aufweist. In der Konsequenz wurde für die Quantifizierung auf den Ansatz nach Soloyov [SOL 04] direkt zurückgegriffen, da auch in diesem Fall eine plausible Beschreibung des Verlaufs für den Untergrund mittels eines Polynoms n-ten Grades nach konventioneller Rietveldmethodik nicht realisierbar war.

Dieser Untergrund ist dabei nahezu deckungsgleich mit dem der Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$. Im Vergleich zu den Systemen mit Salzlauge als korrosionswirksamem Formationswasser wird deutlich sichtbar, dass neben der starken Modulation des Untergrunds, der überdies eine hohe Intensität aufweist, sich das Peak/Untergrund-Verhältnis verschlechtert, d. h. verkleinert. Im Ergebnis bedeutet diese Beobachtung, die auch durch die Resultate der Bestimmung amorpher Anteile bestätigt wird, dass der Anteil an kristallinen Phasen mit ca. 12 Massenprozent sehr gering ist und damit gegenüber der Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ etwa die Hälfte aufweist. Der größte Teil der abgebeugten registrierten Intensität wird daher wiederum durch die hohen amorphen Anteile im Präparat verursacht. Die Ergebnisse der Quantifizierung der kristallinen und amorphen Bestandteile sind in Tabelle 6.41 zusammengestellt. Gegenüber der Feinfraktion $< 2 \mu\text{m}$ reduziert sich der kristalline Phasenbestand auf zwei Phasen. Mit 10,48 Massenprozent weist Goethit als Hauptphase den höchsten Gehalt auf. Gips gibt es nur in Spuren und weist 1,28 Massenprozent auf.

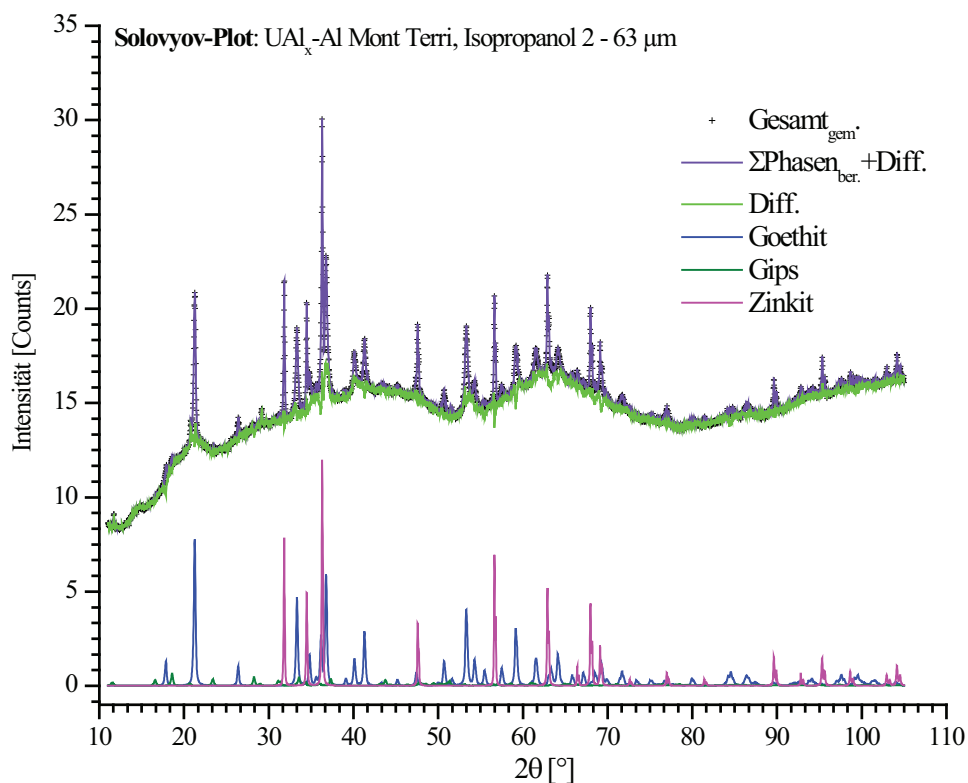


Abb. 6.51: Solovyov-Plot des Systems UAl_x -Al – Mont Terri, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol

Der Zinkitgehalt zeigt für die berechnete sowie für die eingewogene Menge eine gute Übereinstimmung (vgl. Tabelle 6.41). Die Abweichung beträgt ca. 0,7 Massenprozent.

Tab. 6.41: Quantifizierung des Systems UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße 2 - 63 μm , Isopropanol

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
Goethit	10,48	0,12
Gips	1,28	0,07
Zinkit berechnet	2,75	0,08
Zinkit Einwaage	3,45	---
Amorph	88,24	0,47

6.2.4.3 $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße $> 63\ \mu\text{m}$, Isopropanol

Die Korngrößenfraktion $> 63\ \mu\text{m}$ unterscheidet sich wie schon in den mit Lauge 2 durchgeführten Korrosionsversuchen dadurch von denjenigen $< 63\ \mu\text{m}$, dass diese Kornklasse ausschließlich mittels Siebung gewonnen wurde. Die Diffraktogramme dieser Kornfraktion wurden wie die Kornfraktionen kleiner $< 63\ \mu\text{m}$ dieses Systems mit dem VÅntec-Liniendetektor gemessen, jedoch ohne eingeschaltete Energiediskriminierung, da im Vorfeld durchgeführte visuelle Präparatbegutachtungen sowie sich daran anschließende Testmessungen einen nur geringen fluoreszenzverursachenden Eisengehalt in dieser Kornfraktion nahelegen.

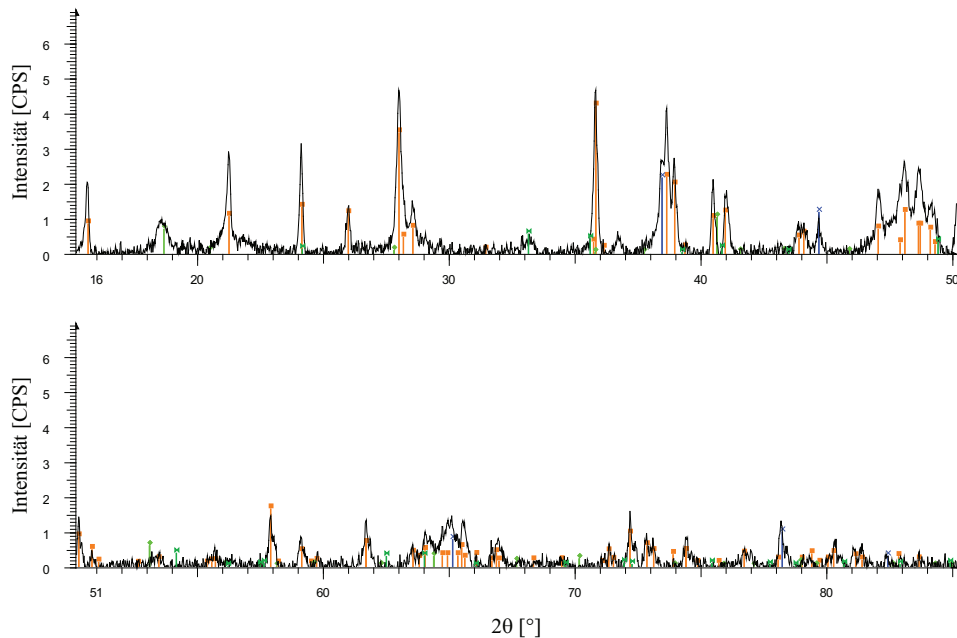


Abb. 6.52: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße $> 63\ \mu\text{m}$, Isopropanol

Erstere zeigten, dass der visuelle Farbeindruck sich gegenüber den kleineren Kornfraktionen dahingehend unterschied, dass das pulverförmige Präparat metallisch hellgrau gefärbt war, wohingegen die Präparate $< 63\ \mu\text{m}$ einen gelb-rötlich braunen Farbeindruck vermittelten. Letzterer kann ein Hinweis auf Eisen in der Oxidationsstufe 3+ sein. In Abbildung 6.52 ist das von 14° bis 50° und 50° bis 85° 2θ segmentierte, mit linearer Intensität skalierte Diffraktogramm dargestellt. Die für diese Messung vorgenommene Präparathöhenfehlerkorrektur beträgt $0,083\ \text{mm}$. Einen guten Eindruck des tatsächlichen graphischen Verlaufs des Diffraktogramms vermitteln die Originaldiffraktogramme im

Anhang C sowie die Abbildung 6.53, die das Resultat der anschließend durchgeführten Quantifizierung nach der Solovyov-Methode [SOL 04] darstellt. Der kristalline Phasenbestand besteht lediglich aus drei Phasen: deutlich beobachtbare unkorrodierte Brennstoffresiduen der Zusammensetzung UAl_4 (orange) sowie elementares Aluminium (blau) des Hüllmaterials und der Brennstoffmatrix, das während des korrosiven Angriffs nicht vollständig aufgelöst wurde, und auch Eisenoxid als Hämatit (dunkelgrün). Eine Übersicht der identifizierten Korrosionsprodukte mit ihren PDF-2-Datenbanknummern ist in Tabelle 6.42 gegeben.

Tab. 6.42: Phasen im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol

Phase	Zusammensetzung	PDF-2-Eintrag	Farbe in Abb. 6.52
Hämatit	Fe_2O_3	00-033-0664	dunkelgrün
Uranaluminium	UAl_4	00-050-1516	orange
Aluminium	Al	00-004-0787	blau

Die Rietveldrechnung zur Quantifizierung der identifizierten Korrosionsprodukte wurde wie schon bei den Fraktionen $< 63 \mu\text{m}$ aufgrund stark ausgeprägter Untergrundmodulation nach dem Solovyovverfahren [SOL 04] durchgeführt. Das graphische Resultat ist in Abbildung 6.53 dargestellt. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel 6.2.4.2 deutlich wurde, ist auch für die Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ im Vergleich zu den Systemen mit Salzlauge als korrosionswirksames Formationswasser sichtbar, dass neben der starken Modulation der Untergrund überdies eine hohe Intensität aufweist, d. h. das Peak/Untergrund-Verhältnis hat sich merklich verschlechtert bzw. verkleinert. Im Ergebnis bedeutet diese Beobachtung, die auch durch die Resultate der Bestimmung amorpher Anteile bestätigt wird, dass der Anteil an kristallinen Phasen mit ca. 1 Massenprozent sehr gering ausfällt und gegenüber den Kornfraktionen $< 63 \mu\text{m}$ am kleinsten ist (vgl. Kapitel 6.2.4.1 und 6.2.4.2). Nahezu der gesamte Anteil der registrierten Intensität wird durch die sehr hohen amorphen Anteile im Präparat verursacht. In Tabelle 6.43 sind die Ergebnisse der Quantifizierung aufgelistet. Die kristallinen Bestandteile sind in der Grobfraktion nur noch akzessorisch vorhanden und machen in der Summe lediglich ca. 1 Massenprozent aus. Die größten amorphen Anteile sind wie schon in allen anderen untersuchten Systemen in den Kornfraktionen $> 63 \mu\text{m}$ zu beobachten (vgl. Kapitel 6.2.2, 6.2.3).

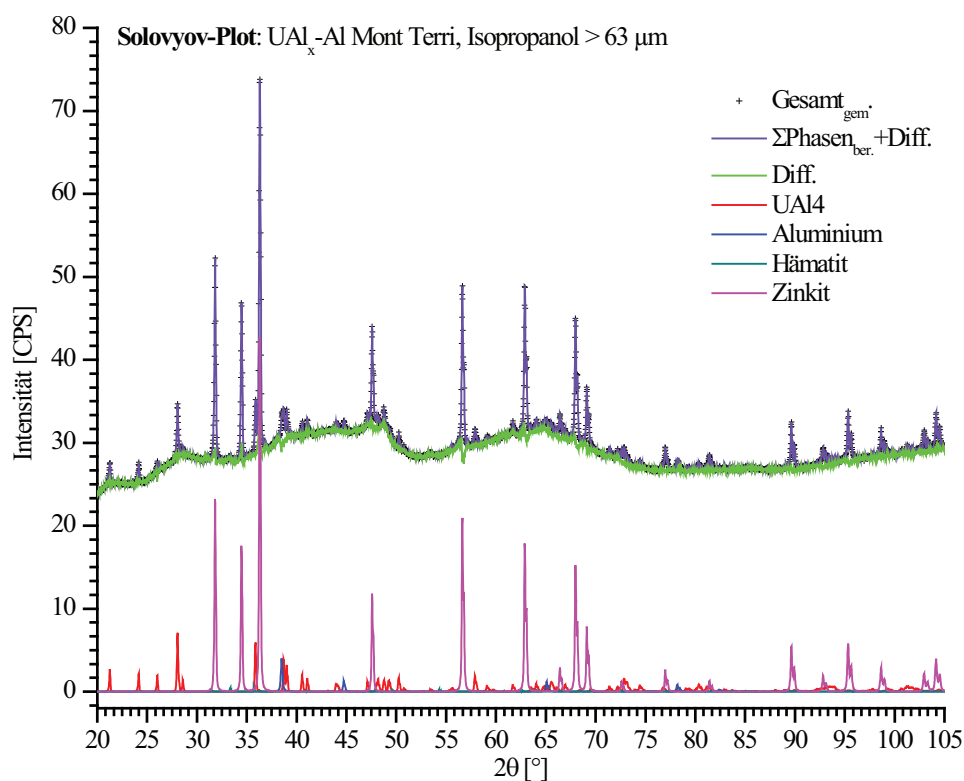


Abb. 6.53 Solovyov-Plot des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße > 63 μm , Isopropanol

Die Abweichung zwischen dem berechneten und eingewogenen Zinkitstandard hat sich gegenüber der kleineren Kornfraktion vergrößert, liegt aber noch im akzeptablen Rahmen (vgl. Kapitel 6.2.4.1 und 6.2.4.2). Der Unterschied liegt bei ca. 2,7 Massenprozent.

Tab. 6.43: Quantifizierung des Systems $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung, Korngröße > 63 μm , Isopropanol

Phasen	Masse [%]	Fehler [%]
UAl_4	0,62	0,02
Aluminium	0,23	0,01
Hämatit	0,04	0,01
Zinkit berechnet	0,71	0,004
Zinkit Einwaage	3,43	---
Amorph	99,11	0,35

6.2.4.4 Massenbilanz der sekundären Phasen für das System UAl_x -Al/Mont Terri-Lösung in Isopropanol

Die Massenausbeute der festen in Isopropanol aufbereiteten Phasen für das System UAl_x -Al betrug 0,7209 g (vgl Kapitel 6.2.1, Tabelle 6.2 und Abbildung 6.8).

Die prozentuale Korngrößenabhängige Verteilung der sekundären Phasen, bezogen auf die Gesamtmasse, ist nachfolgend in Abbildung 6.54 in Form eines Balkendiagramms dargestellt. Im Gegensatz zu den Korrosionsversuchen mit UAl_x -Al-BE in Lauge 2 zeigt sich bei der Korrosion von UAl_x -Al-Brennstoff in Gegenwart von Tonporenlösung (Typ Mont Terri) hinsichtlich des qualitativen Phasenbestands ein gänzlich differenziertes Bild. Die dominierende kristalline Phase in den Kornfraktionen $< 63 \mu m$ ist Goethit. Diese Beobachtung gilt vor allem für die Feinfraktion $< 2 \mu m$. Dort sind Gips und Halbhydrat als sulfathaltige Phasen nur noch untergeordnet vorhanden. In der Fraktion $2 - 63 \mu m$ sind neben hohen amorphen Anteilen lediglich Gips und Goethit akzessorisch zu beobachten. In der Grobfraktion $> 63 \mu m$ finden sich neben Hämatitspuren unkorrodierte Brennstoffresiduen von Aluminium und UAl_4 . Als eisenhaltige Phasen treten somit nur Goethit und Hämatit auf. Eisen in anderen kristallinen Phasen und/oder mit einer geringeren als der dreiwertigen Oxidationsstufe wurde im gesamten System nicht beobachtet.

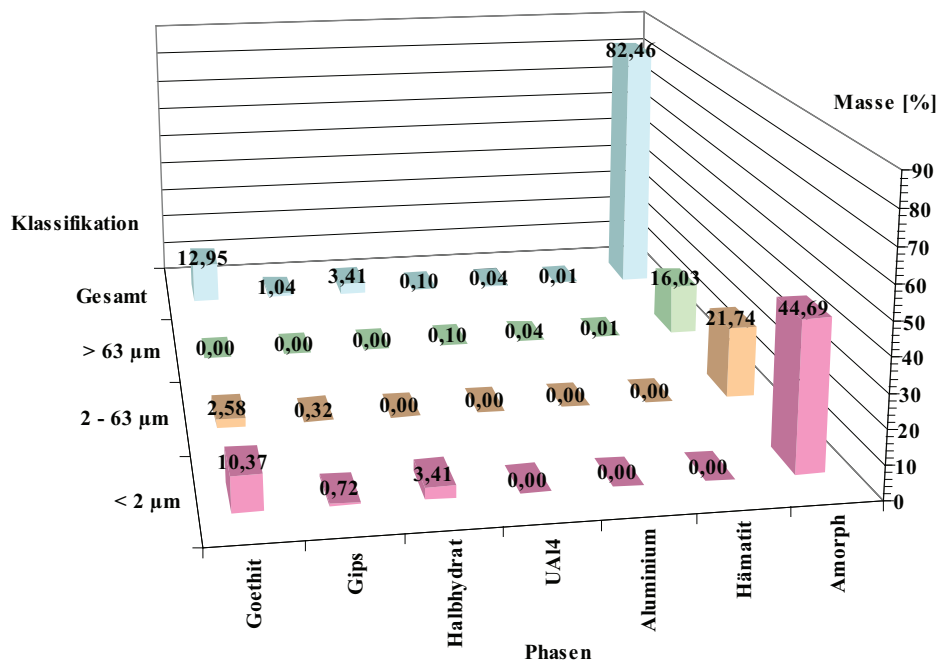


Abb. 6.54: Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System UAl_x -Al/Mont Terri-Lösung in Isopropanol

Hinsichtlich der amorphen Phasen sind zum einen deren hoher Anteil von über 80 Massenprozent ($\approx 0,5944$ g) auffällig, und zum anderen zeigt sich, dass die amorphen Anteile bei pauschaler Betrachtung des Gesamtsystems mit Zunahme der Korngröße abnehmen.

Tab. 6.44: Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung mit Isopropanolaufbereitung

Element	In kristallinen sekundären Phasen gebunden	
	[%]	[g]
Eisen	8,36	0,2348
Calcium	8,28	0,0342
Uran	0,31	0,0004
Aluminium	0,11	0,0020
Schwefel	12,70	0,0274

In allen bislang betrachteten Systemen konnten die amorphen Anteile vor allem den Fraktionen $> 63 \mu m$ zugeordnet werden (vgl. Kapitel 6.2.2.5 und 6.2.3.4, Abbildungen 6.25 und 6.41). Einen Überblick über die Verteilung ausgewählter Elemente auf die sekundären Phasen im Bezug auf deren ursprünglich vorgelegte Menge ist in Tabelle 6.44 gegeben (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 4.3).

Die Häufigkeit des Auftretens von Elementen in den sekundären Phasen, die nicht aus dem Kernbrennstoff als Quelle herrühren, wird anhand der Tabelle 6.44 nochmals verdeutlicht, da Uran und Aluminium nur in sehr geringen Mengen in den Korrosionsprodukten wiederzufinden sind. Vorhandenes Eisen tritt nur in dreiwertiger Form auf. Die massenbezogene Relation von Calcium und Schwefel stimmt gut mit der Beobachtung überein, dass diese Elemente in den kristallinen Phasen Bassanit und Gips auftreten. Im Gegensatz zu den Lauge 2-Systemen, die mit Isopropanol aufgearbeitet wurden, sind nur 12,70 Prozent Massenprozent des Schwefels in kristallinen Phasen gebunden (vgl. Kapitel 6.2.2 und 6.2.3).

6.2.5 Zusammenfassung und Diskussion der Autoklavenuntersuchungen

Der in den Diffraktogrammen beobachtbare Phasenbestand der jeweilig untersuchten Endlagersysteme hängt von dem verwendeten Lösungsmittel zur Aufarbeitung der sekundären Phasen ab.

Ein alle Autoklavensysteme umfassender Überblick über die darin gebildeten und identifizierten Phasen in Abhängigkeit von Korngröße und Aufarbeitungslösung ist in Tabelle 6.45 gegeben. Die betrachteten Korngrößen wurden dabei in die Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 63 \mu\text{m}$ und $> 63 \mu\text{m}$ unterteilt. Letztere wurde durch Siebung gewonnen. Die Kornfraktionen $< 63 \mu\text{m}$ wurden anschließend mittels des Atterbergsedimentationsverfahrens voneinander abgetrennt.

Im Rahmen der Aufarbeitung der sekundären Phasen erwies sich Isopropanol als das am besten geeignete Medium. Wasser und Aceton, die auch für die Aufarbeitung verwendet wurden, sind nur bedingt bzw. im Fall von Aceton schlecht geeignet. Das im Kapitel 6.2.4 besprochene System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung wurde daher nur noch in Isopropanol aufgenommen. Auf die Aufarbeitung mit Aceton wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Im Anschluss an die Phasenidentifikation wurden die Fraktionen mit einem internen, vorher abgewogenen Zinkitstandard homogen vermischt, um kristalline und amorphe Anteile mittels der Rietveldmethode quantitativ zu bestimmen. Abgesehen von den LDH-Verbindungen und Lawrencit, wurde für alle anderen zur Quantifizierung verwendeten Strukturen keine Mischkristallbildung angenommen. Dies muss nicht der Realität entsprechen.

Um hierüber eine klare Aussage zu erhalten, bedarf es beispielsweise der Mikrosondenanalyse als komplementäre Analytik, die es ermöglichen würde, Elementverteilungsgradienten in Mischkristallen zu bestimmen.

Ergebnisse

Tab. 6.45: Beobachtete sekundäre Phasen in Abhängigkeit von Brennstoff, Kornfraktion, Aufbereitungsmedium und Formationswasser

UAl _x -Al in Lauge 2				U ₃ Si ₂ -Al in Lauge 2				UAl _x -Al in Mont Terri							
Sekundäre Phasen	Isoprop. - Fraktion			Wasser - Fraktion			Isoprop. - Fraktion			Wasser - Fraktion			Isoprop. - Fraktion		
	<2	2 – 63	63	<2	2 – 63	63	<2	2 – 63	63	<2	2 – 63	63	<2	2 – 63	63
	[µm]			[µm]			[µm]			[µm]			[µm]		
Lesukit	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Aluminiumhydroxide	-	-	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-
Sulfat-LDH	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-
3R/2H-LDH	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
Greenrust (LDH)	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-
Akaganeit	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
Lepidokrokit	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-
Lawrencit	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Hämatit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Goethit	-	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-
Hibschit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Phillipsit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Gips	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
Halbhydrat (Bassanit)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
UAl _x -Al	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	+
U ₃ Si ₂ -Al	-	-	-	-	-	+	-	+	+	-	+	+	-	-	-
Eisen	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-
Aluminium	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Amorph	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

6.2.5.1 System UAl_x -Al in Lauge 2

Diese Kombination unter Endlagerbedingungen erzeugt sekundäre Phasen, die sowohl mit Isopropanol als auch mit Wasser aufgearbeitet wurden. Es zeigte sich, dass Lesukit, ein Aluminiumchlorohydrat, in Gegenwart von Isopropanol stabil bleibt, wohingegen in Gegenwart von Wasser eine Umwandlung in die Aluminiumhydroxide Bayerit, Gibbsit und Nordstrandit nicht zu vermeiden ist. In Abbildung 6.55 ist dieser Sachverhalt verdeutlicht, bei dem noch Spuren von Lesukit im Diffraktogramm eines verworfenen Parallelansatzes trotz der Aufbereitung mit Wasser zu beobachten sind.

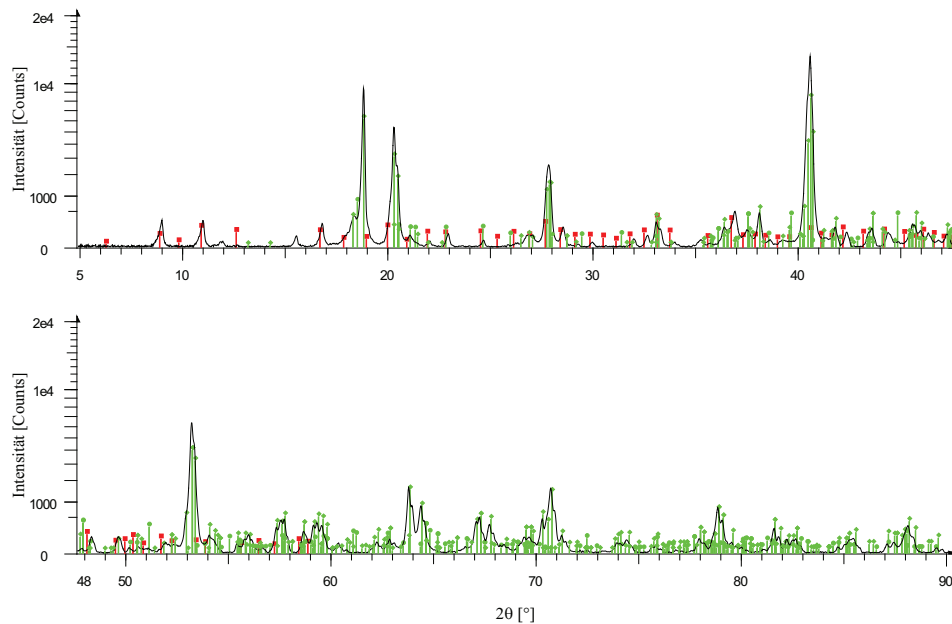


Abb. 6.55: Reste von Lesukit (rot) neben typischen Aluminiumhydroxidphasen (grün)

Die Lesukitbildung wird aber auch bei vulkanischen Exhalationen [VER 97] und auf Haldenabbränden beobachtet [WIT 97]. Im Rahmen anderer Forschungsarbeiten (vgl. Kapitel 3) zu dem Thema Brennstoffkorrosion bzw. Korrosion radioaktiver Abfallmatrizes wurde diese kristalline Phase bislang noch nicht beobachtet. Grundsätzliche Aussagen über die Stabilität von Lesukit in Abhängigkeit von verschiedenen Umgebungsbedingungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Die bis dato gewonnen Erkenntnisse sind gegenwärtig rein phenomänologisch.

Die Beobachtung, dass dreiwertiges Eisen in Form verschiedener Hydroxidverbindungen neben elementarem Eisen vorliegt, ist möglicherweise auf die Probenaufbereitung hinsichtlich

der Korngrößenseparierung zurückzuführen. Elementares Eisen ist lediglich in dem Rückstand der abgesiebten Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ zu beobachten, wohingegen die nach der Atterbergmethode separierten Fraktionen $< 63 \mu\text{m}$ im Wesentlichen dreiwertige Eisenverbindungen aufweisen. Es ist vorstellbar, dass durch diesen zusätzlichen Verfahrensschritt bei der Korngrößenseparierung eventuell elementar vorliegendes Eisen oxidiert wird. Zweiwertiges Eisen, das vor Versuchsbeginn in dieser Oxidationsstufe in den Autoklaven hinzugegeben wurde, findet sich im Lawrencit und im Fougerit (alternativ auch Greenrust), einer LDH-Verbindung, wieder.

In der Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ lässt sich in geringer Menge zudem nicht korrodierter Brennstoff der Zusammensetzung UAl_4 beobachten. Mit Blick auf die Versuchsdauer und die ursprünglich eingesetzte Menge ist davon auszugehen, dass dieser Brennstoff für die Dauer der Endlagerung bei möglichem Wassereintrich vollständig korrodiert. Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung [LEE 08], dass Kernbrennstoff bei Einsatz im Reaktor weitgehend amorphisiert und in dieser Form gegenüber kristallinen Brennstoffphasen bei korrosivem Angriff eine beschleunigte Auflösung erfahren dürfte. Kristalline uranhaltige sekundäre Phasen, die aus der Korrosion des Kernbrennstoffs resultieren, konnten nicht beobachtet werden. Aus den Ergebnissen der Isotopenanalytik identischer Versuchsansätze mit bestrahlten Brennelementen sowie aus Versuchen mit unbestrahlten Brennelementen [CUR 10] wurde deutlich, dass Uran nahezu vollständig in den sekundären Phasen gebunden wird. Für das gebundene Uran können daher eventuell nanokristalline Wirtsphasen der amorphen Anteile in der Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ vermutet werden.

Die Bildung von LDH-Verbindungen im Rahmen dieser Korrosionsexperimente ist vielfältig (vgl. Kapitel 6.2.2. und 6.2.3) und lässt sich bei den mit Isopropanol sowie mit Wasser aufbereiteten Ansätzen beobachten – deutlicher jedoch in Ersterem, da in Gegenwart von Wasser die LDH-Verbindungen nicht stabil sind und zur Auflösung neigen. Die Ergebnisse der Quantifizierung und die Massenausbeute an sekundären Phasen (vgl. Kapitel 6.2.2 und 6.2.3, Abbildungen 6.25, 6.31, 6.41 und 6.47) für Isopropanol einerseits und Wasser andererseits sprechen deutlich dafür.

Die Quantifizierung der während der Korrosionsversuche im Autoklav gebildeten sekundären Phasen und der noch vorhandenen Kernbrennstoffresiduen sowie der amorphen Anteile unter Zugabe eines abgewogenen internen Zinkoxidstandards hat gute Resultate erzielt, obwohl die Atomlagen von Lesukit bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht bekannt sind. Vorhandene Literaturdaten [WIT 97, VER 97] bezüglich Dichte und Gitterparametern sowie externe eigenständige, von Projektpartnern durchgeführte Untersuchungen hierzu [PEN 08]

ermöglichten jedoch eine modellhafte Beschreibung dieser Verbindung, sodass dennoch gute quantitative Abschätzungen der kristallinen und amorphen Anteile möglich waren (vgl. Zinkiteinwaagen in Kapitel 6.2.2 und 6.2.3). Die von [WIT 97] gemessene Dichte ($1,99 \text{ g/cm}^3$) bzw. berechnete Röntgendichte ($1,969 \text{ g/cm}^3$) ist geringfügig niedriger als die in dieser Arbeit mittels Rietveldberechnung bestimmte Röntgendichte (ca. $2,11 \text{ g/cm}^3$).

Für die quantitative Bestimmung der LDH-Verbindungen konnte der rekursive Ansatz zur Beschreibung stapelfehlgeordneter LDH-Schichtstrukturen von [UFE 08, CUR 09] nicht verwendet werden (vgl. Kapitel 6.2.2.3). Es wurden deshalb Strukturmodelle, basierend auf [ARA 96] und [COS 98], verwendet, um die für stapelfehlgeordnete LDH-Verbindungen typischen 3R- und 2H-Strukturelemente bei der Quantifizierung zu berücksichtigen. Für Greenrust und den Sulfat-LDH werden nur die strukturbeschreibenden Modelle aus der ICSD-Datenbank von [TRO 07] und [WIT 00] angewandt. Es handelt sich hierbei ausschließlich um 3R-Typen. Zukünftig sollte noch untersucht werden, inwieweit dies die Quantifizierung beeinflusst, wenn für diese LDH-Verbindung 2H-Typen strukturell angenommen werden können.

Das für die Quantifizierung herangezogene Pulvergemisch wurde vorher einer notwendigen Korngrößenbestimmung mittels REM-Analytik und Bildanalyse unterzogen. Dabei zeigte sich, dass die ursprüngliche, mittels Siebung und Atterbergverfahren erzielte Korngrößencharakteristik nicht mehr aufrecht zu erhalten ist. Die mit dem Bildanalyseprogramm EDAX Genesis ermittelten Partikeldurchmesser liegen in einem Bereich von etwa $0,4 \mu\text{m}$ bis $1,2 \mu\text{m}$ und deuten insbesondere in den Kornfraktionen $> 2 \mu\text{m}$ auf eine starke Agglomeration der Partikel hin. Diese Feststellung gilt nicht ausschließlich für dieses System, sondern trifft generell auf alle untersuchten Brennstoffsysteme zu, die in dieser Arbeit beobachtet wurden (vgl. Kapitel 6.1.2).

Quantitative Betrachtungen zeigten, dass Lesukit und verschiedene LDH-Verbindungen das kristalline Phasenspektrum bei der Aufarbeitung der sekundären Phasen mit Isopropanol dominieren. Erfolgte die Aufarbeitung mit Wasser, so sind vor allem die Aluminiumhydroxide als Hauptphasen zu nennen. Amorphe Anteile sind dabei in beiden Aufarbeitungsansätzen deutlich vorhanden (vgl. Kapitel 6.2.2 und 6.2.3, Abbildungen 6.25, 6.31, 6.41 und 6.47).

6.2.5.2 System $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2

Die Korrosion dieses Brennstofftyps, der sich im Wesentlichen von dem $\text{UAl}_x\text{-Al}$ -Typ durch die Siliziumkomponente in der Brennstoffmatrix unterscheidet, zeigt unter identischen

Versuchsbedingungen ein erstaunlich übereinstimmendes Verhalten hinsichtlich des qualitativen und des prozentual-quantitativ ermittelten Phasenbestands: Lesukit, verschiedene LDH-Verbindungen und Aluminiumhydroxide, unkorrodierter Brennstoff, elementares Eisen sowie dreiwertige Eisenhydroxidverbindungen sind ebenso zu beobachten. Ein in Abbildung 6.56 dargestellter Diffraktogrammvergleich der Feinfraktionen $< 2 \mu\text{m}$ zwischen den mit Isopropanol aufgearbeiteten Brennstoffkombinationen soll diese Feststellung unterstreichen. Abgesehen von einem geringen NaCl-Rest ($2\theta \approx 31,7^\circ$), der als Aufarbeitungsartefakt angesehen werden kann, sind beide Diffraktogramme – jeweils dreifach segmentiert – nahezu deckungsgleich. Die geringen Intensitätsunterschiede rühren von den für die Messungen unterschiedlichen vorliegenden Probenmengen her.

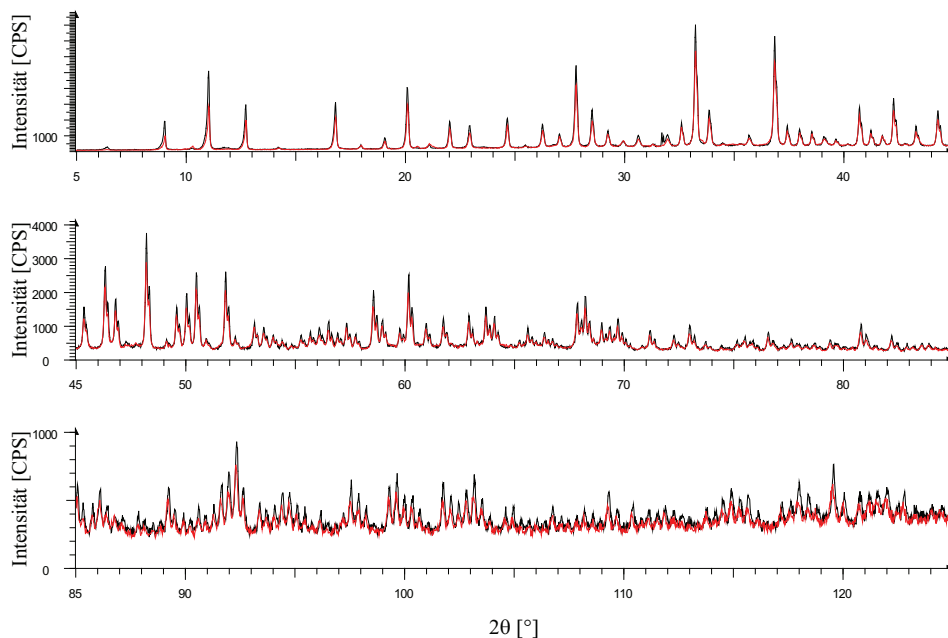


Abb. 6.56: Diffraktogrammvergleich der Feinfraktion ($< 2 \mu\text{m}$) für $\text{UA}_{1x}\text{-Al}$ (rot) – $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ (schwarz) in Lauge 2 mit Isopropanol aufbereitet

Hinsichtlich der Aufarbeitung der sekundären Phasen treten quantitativ Lesukit und LDH-Verbindungen am häufigsten auf. Amorphe Anteile sind lediglich in der Grobfraktion $> 63 \mu\text{m}$ deutlich zu beobachten und weisen gegenüber dem $\text{UA}_{1x}\text{-Al}$ /Lauge 2-System einen erhöhten Anteil auf. Im Gegenzug reduziert sich der prozentuale Anteil von Lesukit in dieser Fraktion $> 63 \mu\text{m}$. Letzterer stellt in der Gesamtbetrachtung nach wie vor den größten Anteil dar (vgl. Kapitel 6.2.3.4). Der Gesamtgehalt an LDH-Verbindung hat sich prozentual nur geringfügig erhöht. Hinsichtlich der Quantifizierung für den Lesukit und die LDH-

Verbindungen gelten die gleichen Überlegungen, die bereits für das $\text{UAl}_x\text{-Al/Lauge 2}$ System diskutiert wurden.

Bei Betrachtung der tatsächlichen, d. h. gewogenen Massenausbeute ergibt sich für das $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al/Lauge2}$ -System gegenüber dem $\text{UAl}_x\text{-Al}$ -System etwa eine Verdoppelung (vgl. Kapitel 6.2.1, Tabelle 6.2). Da für diesen Ansatz das Brennstoffplättchen auch in etwa die 2,2-fache Masse (4,4 g) als dasjenige für den $\text{UAl}_x\text{-Al}$ -Ansatz (2,0 g) aufwies, erscheint diese Beobachtung daher auch plausibel (vgl. Kapitel 4, Tabelle 4.3). Bezogen auf die gewogene Masse, ist der amorphe Anteil in diesem System ebenso um ca. 1,1 g erhöht. Da in diesem System bis auf unkorrodierte Brennstoffreste auch keine kristallinen uranhaltigen Wirtsphasen nachzuweisen waren, ist es auch hier nicht auszuschließen, dass die amorphen Anteile Uran quantitativ binden, zumal die erhöhten amorphen Massenanteile den um ca. 1,3 g erhöhten Urangehalt des $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ -Brennstoffplättchens im Rahmen gewisser Toleranzen widerspiegeln können (vgl. Kapitel 4.1, Tabelle 4.3). Als Besonderheit der Kornfraktion $> 63\ \mu\text{m}$ fällt ein deutlicher Reflex bei ca. $15,6^\circ\ 2\theta$ auf (vgl. Kapitel 6.2.3.3, Abbildung 6.36). Diese Reflexlage kann möglicherweise Magnesiocarpholit, Wermlandit oder UAl_4 zugeordnet werden. Die beiden ersten Verbindungen sind von ihrem Chemismus her plausibel, jedoch entsteht Magnesiocarpholit in der Natur nur unter metamorphen Druck- und Temperaturbedingungen, wie sie im durchgeführten Autoklavenexperiment nicht erreicht wurden. Die zweite Verbindung ist eine LDH-Verbindung und erscheint insofern möglich, da dieser Verbindungstyp mit anderen Zusammensetzungen zweifelsfrei beobachtet wurde. Der beobachtete Reflex ist ein Basisreflex der zweiten Beugungsordnung, der für diese Verbindungen typisch größere Reflex der ersten Ordnung ist jedoch nicht zu beobachten, sodass unter diesem Gesichtspunkt Wermlandit ebenfalls ausgeschlossen werden sollte. Das Auftreten von UAl_4 ist im $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ durchaus vorstellbar, da zum einen ausreichend Uran und Aluminium im Brennstoff vorhanden sind, die während dessen Herstellung bei höheren Prozesstemperaturen miteinander zu UAl_4 reagieren können (vgl. Kapitel 3, Abbildung 3.4). Eine abschließende XRD-Messung an einem $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ -Plättchen zeigte jedoch klar, dass UAl_4 nicht vorhanden ist (vgl. Kapitel 6.2.3.3, Abbildung 6.37). Plausibel scheint hingegen die Überlegung, dass Lawrencit, ein Eisen(II)-chlorid, gebildet wird, das bereits innerhalb weniger Wochen zu Eisen(III)-Verbindungen oxidiert wird. Eine analoge Beobachtung konnte auch für das $\text{UAl}_x\text{-Al}$ -System in Lauge 2 gemacht werden (vgl. Kapitel 6.2.2.4, Abbildung 6.22).

Mit Blick auf die Wasseraufarbeitung dieses Systems ergeben sich bezüglich des beobachteten Phasenbestands Unterschiede. Als neu hinzugetretene Phasen wurden Phillipsit

$(K_{0,88}(Na_{0,73}Ca_{0,312})(Al_3Si_5O_{16})(H_2O)_{5,924})$ und/oder Hibschiit $(Ca_3Al_2(SiO_4)_{2,3}(OH)_{2,8})$ nachgewiesen, deren Bildung der Siliziumkomponente des Brennstoffs geschuldet sein kann. Die grundsätzliche Tendenz, dass die Wasseraufarbeitung zur Auflösung von sekundären Phasen beiträgt, zeigt sich insbesondere bei der Kornfraktion $> 63 \mu m$ (vgl. Kapitel 6.2.1, Tabelle 6.2).

Hinsichtlich der noch geringen Anteile an unkorrodiertem Brennstoff ist für die Beständigkeit dieser Verbindungen für die Einlagerungsdauer im Endlager bei lange lösendem Angriff davon auszugehen, dass der Brennstoff, falls keine Sättigung eintritt, weitgehend zersetzt wird.

Bei Betrachtung der Kornfraktionen $> 63 \mu m$ sind für beide Brennstofftypen in Lauge 2 hohe amorphe Anteile bestimmt worden (vgl. Kapitel 6.2.2 und 6.2.3). Deren exakte chemische Zusammensetzung ist mit Röntgenbeugungsmethoden an Pulvern nicht zugänglich. Wie vorher bereits erwähnt, werden in diesem Anteil diejenigen Wirtsphasen vermutet, die Uran quantitativ binden. Hinsichtlich der Eignung der sekundären Phasen als Migrationsbarriere ist es daher nicht ausreichend, das Sorptionsverhalten der beobachteten kristallinen Bestandteile zu charakterisieren. Es bedarf zusätzlich Klarheit über den Phasenbestand der amorphen Anteile, um abschließend zu belastbaren Aussagen über das Rückhaltepotenzial sekundärer Phasen zu kommen.

6.2.5.3 System UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung

Wiesen die Systeme UAl_x-Al und U_3Si_2-Al in Lauge 2 noch viele Gemeinsamkeiten hinsichtlich des Phasenbestands auf, so zeigt sich in dem System UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung qualitativ wie quantitativ ein gänzlich neues Bild.

Als kristalline Phasen sind in den Fraktionen $< 63 \mu m$ lediglich Gips, Halbhydrat* sowie Goethit zu beobachten. Neben Hämatit zeigen sich die unkorrodierten Residuen der Brennstoffmatrix Aluminium und UAl_4 ausschließlich in der Fraktion $> 63 \mu m$. Das Auftreten von Goethit, d. h. von einer Fe^{3+} -Verbindung, ist wie schon in den Lauge 2-Experimenten auf mögliche Oxidationsvorgänge während der Anwendung des Atterbergverfahrens zur Kornfraktionierung zurückführbar.

Allen Fraktionen gemein ist der hohe amorphe Anteil, der jeweils über 75 Massenprozent des quantitativen Phasenbestands ausmacht. In der Gesamtbetrachtung liegt dieser Anteil bei ca. 82 Massenprozent (vgl. Kapitel 6.2.4.4, Abbildung 6.54).

* Alternative Bezeichnung: Bassanit, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$

Für die Fragestellung zur Rückhaltung des radioaktiven Inventars müssen daher insbesondere die Zusammensetzung und die physico-chemischen Eigenschaften des amorphen Anteils in weiteren Untersuchungen eingehend mit zur Röntgenbeugung komplementär eingesetzten analytischen Verfahren bestimmt werden. Hinsichtlich der Quantifizierung konnten in den Kornfraktionen $< 63 \mu\text{m}$ gute Resultate bezüglich der Übereinstimmung zwischen eingewogenem und berechnetem Zinkitstandard erzielt werden. In der Kornfraktion $> 63 \mu\text{m}$ ergibt sich jedoch eine Abweichung von ca. 2,7 Massenprozent (vgl. Kapitel 6.2.4.3, Tabelle 6.43). In Betracht kommende Ursachen sind hierbei Wägefehler und/oder eine schlechte Teilchenstatistik, die sich aus den Einschränkungen eines eindimensionalen Detektors gegenüber einem zweidimensionalen ergeben.

Auch bei deutlich unterschiedlicher Zusammensetzung der Formationswässer Lauge 2 und Mont Terri-Lösung, ist für Letztere davon auszugehen, dass bei Zutritt von Tonporenwässern der Brennstoff $\text{UAl}_x\text{-Al}$ vollständig zersetzt wird, da während der Versuchsdauer bei dem Ansatz mit Mont Terri-Lösung nur noch sehr geringe Brennstoffreste zu beobachten waren (vgl. Kapitel 6.2.4.4, Abbildung 6.54).

Die ermittelte Massenausbeute ist für diese Systembetrachtung im Vergleich zu den anderen mit Isopropanol aufgearbeiteten Systemen mit 0,7209 g am geringsten (vgl. Kapitel 6.2.1, Tabelle 6.2, Abbildung 6.9). Gegenüber dem System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2 (1,7078 g Massenausbeute) beträgt der massenbezogene Gehalt an festen Phasen damit lediglich 42 Prozent. Hinsichtlich der Rückhaltung des radioaktiven Inventars muss hierbei neben dem unterschiedlichen Phasenbestand bzw. Chemismus auch die geringere Menge an gebildeten sekundären Phasen in Betracht gezogen werden.

6.3 Substitutioneller Einbau von Europium in die LDH-Struktur

Im Zuge der qualitativen Auswertung der Autoklavenexperimente (siehe auch Kapitel 6.2.2 und 6.2.3) zeigte sich erneut im Rückblick auf vorherige Projekte und Projektphasen zur Untersuchung der FR-BE-Korrosion (vgl. Kapitel 3), dass LDH-Strukturen als sekundäre Phasen bei der Korrosion von Forschungsreaktor-Brennelementen in Gegenwart von Lauge 2 auftreten.

Als logische Konsequenz ergibt sich nun die Überlegung, Verbindungen dieser Substanzklasse bezüglich ihrer Rückhalteigenschaften, insbesondere von radioaktiven endlagerrelevanten Isotopen, zu charakterisieren. Die Untersuchung der Immobilisierung langlebiger Spezies konzentriert sich sowohl auf die Adsorption auf den Mineraloberflächen als auch auf den Einbau in die Kristallstruktur der LDH-Verbindungen. An dieser Stelle sei auf das Kapitel 3 Kenntnisstand verwiesen.

6.3.1 Ergebnisse der XRD-Untersuchungen des strukturellen Einbaus von Europium in die LDH-Struktur

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse zu dem strukturellen Einbau von Europium^{*} als Funktion der Europiumkonzentration erörtert werden. Die synthetisierten LDH-Verbindungen sind vom 3:1-Typ, d. h. auf ein Al^{3+} -Kation kommen drei Mg^{2+} -Kationen. Das Aluminiumkation sollte hierbei partiell durch Europium ersetzt werden. Der Ersatz wurde, bezogen auf die Aluminiumstoffmenge, in mehreren Schritten bis 20 Molprozent durchgeführt.

Die Veränderung der relevanten a- und c-Gitterparameter[†] wurde mit der Röntgenbeugung untersucht, da eine Veränderung dieser Größen Abschätzungen über die quantitative Substitution von Aluminium durch Europium in der LDH-Struktur ermöglicht. Die Abbildungen 6.57 und 6.58 zeigen hierbei unter Annahme eines 3R-Typs vergrößerte, logarithmisch intensitätsskalierte Diffraktogrammausschnitte der relevanten hkl-Reflexe 003 sowie 110, aus denen sich die Gitterparameter a und c bzw. deren Veränderung in Abhängigkeit von der Europiumkonzentration in der LDH-Struktur bestimmen lassen. Um eventuelle Präparathöhenfehler bei der manuellen Bestimmung der Gitterparameter zu minimieren, wurde wie schon bei den Röntgenbeugungsanalysen der Korrosionsprodukte (siehe Kapitel 6.2.2 bis 6.2.4) ein interner, vorher abgewogener Zinkitstandard (PDF-2-

^{*}Europium wird hier als Actinoidensimulat verwendet; es tritt zudem aber auch als Spaltprodukt auf.

[†]Die betrachteten LDH-Strukturen gehören dem trigonalen und dem hexagonalen Kristallsystem an. Insofern sind nur die Veränderungen der a- und c-Gitterkonstanten relevant.

Karteneintrag 00-036-1451) zu den Produkten hinzugegeben und mit vermessen. Die Zinkitzugabe war zudem notwendig, um vorhandene Nebenphasen und eventuell vorhandene amorphe Anteile zu quantifizieren.

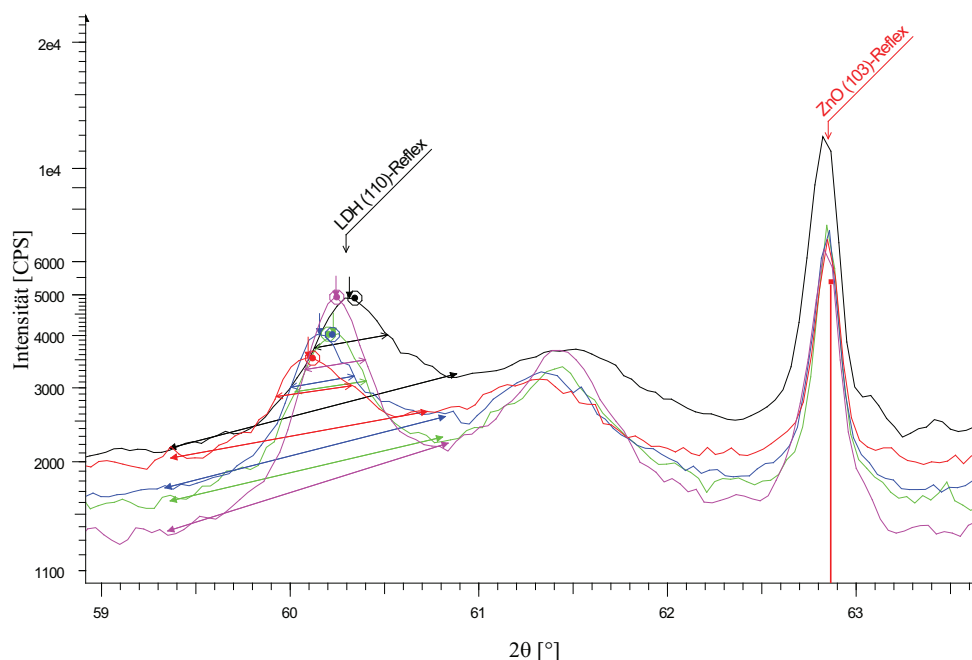


Abb. 6.57: Verschiebung des LDH-(hh0)-Reflexes (farbige Pfeile*) in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration

Die Abbildungen 6.57 und 6.58 zeigen die Veränderung der hh0 (110)- und 00l (003)-Reflexlagen – aus denen sich die a- und c-Parameter ermitteln lassen – als Ausschnitt aus den auf Zinkit referenzierten Diffraktogrammen (hier: ZnO-Standardreflex, rote Vertikallinie) (103) bei $62,864^\circ$ 2θ in Abhängigkeit von der Europiumkonzentration. Mit Zunahme des Europiumgehalts verschieben sich diese Reflexlagen zu kleineren 2θ -Werten bzw. zu größeren d-Werten, d. h. die Gitterparameter a und c werden größer.

Bei Europiumkonzentrationen von 10 Molprozent treten zusätzliche Reflexe auf. Diese Reflexe lassen sich eindeutig dem PDF-2-Karteneintrag 01-083-2503 von $\text{Eu}(\text{OH})_3$ [MUL 79] zuordnen.

*Die Bestimmung der Reflexmaxima mit dem Auswertprogramm DiffracPlus EVA erfolgt über die maximale Reflexintensität (Pfeilposition) und über das „Center of Gravity“ (Kreispunktposition). Letzteres ist stark von der Wahl der Ansatzpunkte (große Doppelpfeile) an den linken und rechten Reflexflanken abhängig. Die kleineren, farblich assoziierten, automatisch generierten Doppelpfeile dienen zur programminternen Bestimmung des FWHM.

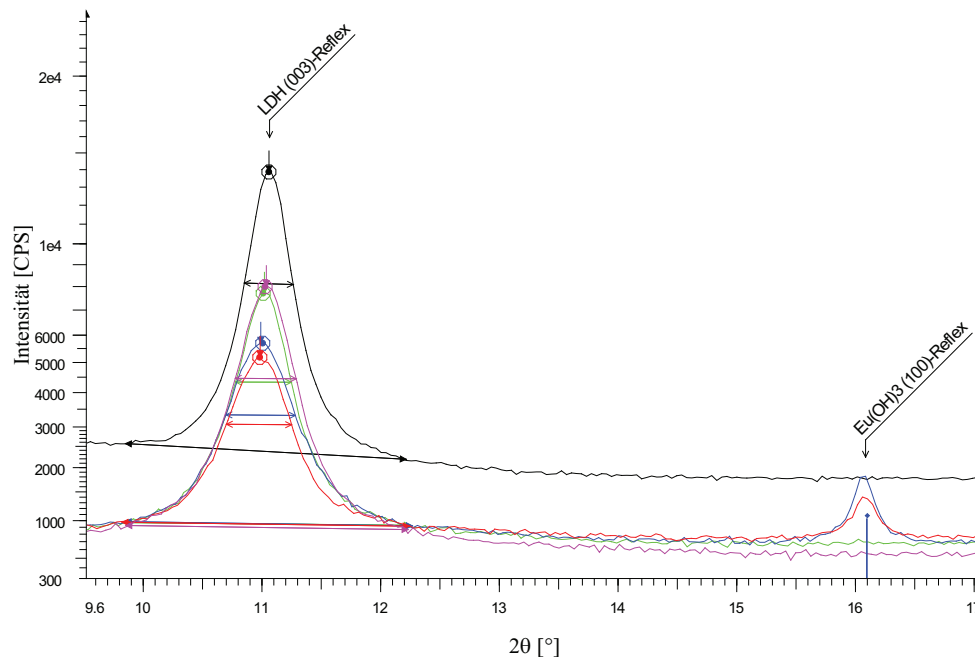


Abb. 6.58: Verschiebung des LDH-(001)-Reflexes (farbige Pfeile) in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration

Ab einem molaren Eu-Gehalt von 12,5 Molprozent Al-Ersatz tritt $\text{Eu}(\text{OH})_3$ deutlich als Nebenphase auf (vgl. rotes Diffraktogramm in Abbildung 6.58). Der (100)-Reflex bei $16,1^\circ 2\theta$ ist deutlich zu beobachten.

Um die genauen Positionen dieser hkl-Reflexe zu bestimmen, wurden Rietveldverfeinerungen der Gitterparameter durchgeführt. Bei diesen Berechnungen sollte zudem der Frage nachgegangen werden, inwieweit sich durch den Einbau des großen Eu^{3+} -Kations ($r_{\text{Sh}}^* = 1,087 \text{ \AA}$) gegenüber den kleineren Al^{3+} -Kationen ($r_{\text{Sh}} = 0,675 \text{ \AA}$) strukturelle Veränderungen der Oktaederumgebung der Kationenpositionen ergeben. Vermutete Veränderungen wie Erhöhung der Koordinationszahl und/oder Verzerrung der Oktaeder als charakteristische Strukturkomponenten sind bei Schichtstrukturen durch den Einbau großer Kationen bei den sogenannten AFm-Phasen beobachtet worden. Dieser Verbindungstyp entsteht insbesondere bei den Hydratationsreaktionen beim Abbinden von Zement mit Wasser [TAY 97]. Als Aristotyp mit der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{Cl}_{1-x}(\text{OH})_x] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ für diese Struktur wird der Hydrocalumit oder das Friedel'sche Salz mit vergleichbarer Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ angesehen. Hierbei bewirkt das Ca^{2+} -Kation

* r_{Sh} = Ionenradius nach Shannon [SHA 76]

($r_{\text{Sh}} = 1,2 \text{ \AA}$) eine Verzerrung seiner oktaedrischen Umgebung und koordiniert sich siebenfach mit Sauerstoff durch das „Heranholen“ eines Wassermoleküls aus der angrenzenden Zwischenschicht. Eine anschauliche Darstellung dieser strukturellen Aspekte vermitteln die im Anhang E abgebildeten Strukturen E9, E10 und E16. Um diesen Sachverhalt mit der Rietveldmethode mit dem im BGMN implementierten [UFE 08] rekursiven Ansatz zur Behandlung stapelfehlgeordneter Strukturen nach Treacy [TRE 91, TRE 05] zu untersuchen, mussten die Elementarzellen der Strukturmodelle vom 3R-Typ auf den 2H-Typ der LDH-Schichtstrukturen umgestellt werden, da AFm-Phasen strukturell auf Letzterem basieren. Die Abbildung 6.59 nach [TRO 07] – kristallographische Blickrichtung parallel c, d.h. senkrecht zur Schichtebene a, b – zeigt hierbei das Prinzip dieser Umstellung, bei dem das kristallographische Achsensystem um 30° parallel der c-Achse rotiert wird und die a- sowie die b-Achse in gleicher Weise verlängert werden. Für die Stapelvektoren des 3R-Typs hat dies eine Umorientierung von $2/3, 1/3$ (blaue Pfeile) auf $1/3, 1/3$ (weiße Pfeile) zur Folge. Um den Schichtübergang des 2H-Typs zu berücksichtigen, müssen keine Änderungen vollzogen werden, da keine Translation parallel zur a-b-Ebene stattfindet.

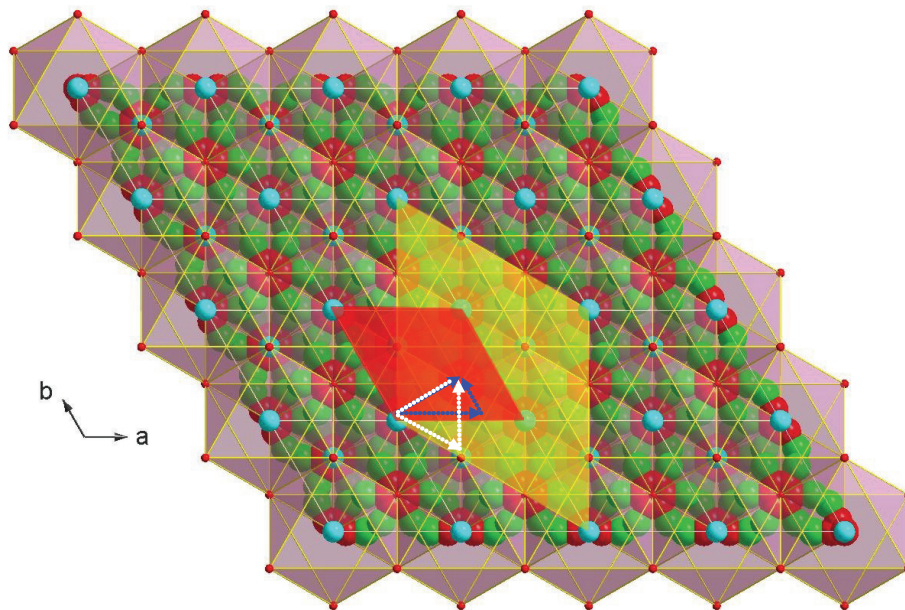


Abb. 6.59: Prinzipdarstellung der Umstellung der Stapelvektoren (blaue und weiße Pfeile) des 3R-Typs (rotes Parallelogramm) auf den 2H-Typ (gelbes Parallelogramm)

Die in Abbildung 6.59 gelbumrandeten Oktaeder wurden mit transparenten magentafarbenen Begrenzungsflächen gezeichnet, sodass die Kationen (blau) im Zentrum der Oktaeder und die darunterliegenden, aus Sauerstoffen (grün und rot) aufgebauten Zwischenschichten erkennbar sind. Im Rahmen dieser Fragestellung wurde ausschließlich folgender Fall für Rietveldrechnungen berücksichtigt: keinerlei Verzerrung der Oktaeder und keine Veränderung der Koordinationszahl durch den Europiumeinbau. Nur der Besetzungsdichte der Kationenposition durch den Europiumeinbau wurde Rechnung getragen. Diese Vorgehensweise begründet sich damit, dass eine vorher in der Laueklasse -1^* gerechnete DIFFaX-Simulation eines stapelfehlgeordneten LDHs (vgl. Kapitel 5.1.6.2) mit Verschiebung der Europium-Kationenposition aus der Mitte des Oktaeders heraus bei gleichzeitiger Erhöhung der Koordinationszahl durch Heranziehen eines Wassermoleküls aus der Zwischenschicht zu neuen Reflexen bei ca. 19° 2θ führte (vgl. gelben Bildausschnitt in Abbildung 6.60), die in den gemessenen Diffraktogrammen allerdings nicht zu beobachten sind (vgl. Anhang A „Europiumeinbau“).

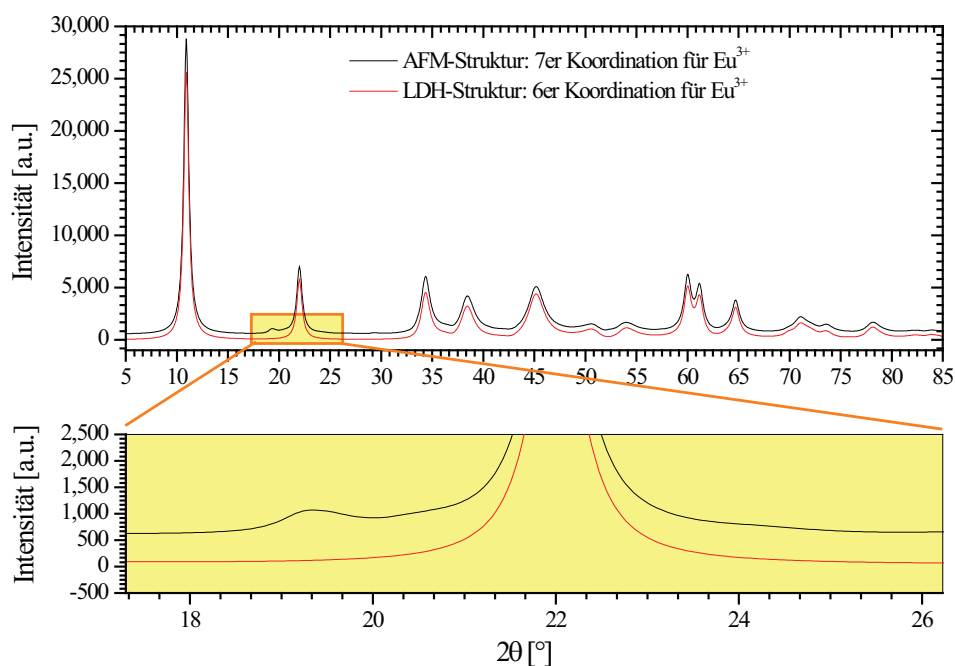


Abb. 6.60: DIFFaX-Simulation unter Berücksichtigung der Sauerstoffkoordination von Eu(III) in AFm/LDH-Phasen

*Für eine Beschreibung der Symmetrie stapelfehlgeordneter Strukturen muss (kann) der Anwender nur geeignete Laueklassen in DIFFaX auswählen.

Bei dieser DIFFaX-Simulation in der Laueklasse -1 wurde darauf geachtet, dass die für das trigonale und das hexagonale Kristallsystem charakteristischen Gittereigenschaften eingehalten wurden: Die Gitterparameter a und b besitzen die gleiche Länge, die c-Achse steht senkrecht auf der a- und b-Achse, die hierbei einen Winkel von 120° einschließen.

Hinsichtlich der Schichtstapelung wurde für die Simulation von einer 70-prozentigen Übergangswahrscheinlichkeit für den 3R/3R-Übergang sowie komplementär dazu von einer 30-prozentigen für den 2H/2H-Übergang ausgegangen. Diese Vorfestlegung basiert auf den Erkenntnissen von [CUR 07] bezüglich der Stapelfehlordnung europiumhaltiger Carbonat-LDH-Verbindungen.

Der 3R-Typ weist eine ABC- und der 2H-Typ eine AB-Stapelfolge auf (vgl. Kapitel 3.5 und Anhang E „Strukturen“, Abbildung E17 und E20). Abbildung 6.60 zeigt die DIFFaX-Simulationen unter Berücksichtigung der beiden Fälle einer 6er (rot) und 7er (schwarz), d.h. verzerrten Koordination für das Europiumkation. Für Letztere wurde der Graph um 500 Einheiten nach oben skaliert, um die Unterschiede zwischen diesen beiden Fallbeispielen zu verdeutlichen. Um der beobachtbaren Überhöhung der Intensität bei hohen 2θ-Werten einer variablen Divergenzblende gerecht zu werden, wie sie für die praktische Durchführung der Röntgenaufnahmen zum Einsatz kam, sind beide Graphen der Simulation mit einer empirischen Korrekturfunktion (Gleichung 6.1)

$$y = y + y \cdot 2 \cdot \sin(2\theta - 20) \quad \text{Gl. 6.1}$$

skaliert worden, da das Simulationsprogramm DIFFaX Diffraktogramme unter der Annahme berechnet, dass eine Festblende vorliegt. Abbildung 6.61 zeigt die anschließende Rietveldrechnung des Eu-LDH für den Ersatz von 20 Molprozent von Aluminium durch Europium. Die Steuerdateien für die Diffraktogrammberechnung stapelfehlgeordneter, europiumdotierter LDH-Synthesen sind in Anhang I hinterlegt. Auf Grundlage dieser Erkenntnis wurden im Anschluss die Gitterparameter der anderen, geringere Europiumgehalte aufweisenden LDH-Synthesen mittels der Rietveldmethode verfeinert (siehe Anhang A, Abbildung A3 bis A5). Das den rekursiven Ansatz [TRE 91] verwendende Strukturmodell wurde mit der Raumgruppe P1 beschrieben, da diese Raumgruppe gegenüber den für LDH-Verbindungen typischen trigonalen und hexagonalen Raumgruppen mehr Variabilität hinsichtlich struktureller Gegebenheiten erlaubt. Gleichzeitig wurden wie schon für die DIFFaX-Simulation die Gitterparameter a und b gleichgesetzt, die Winkel α, β jeweils mit 90° und γ mit 120° festgelegt, und die c-Achse senkrecht zur a-b-Ebene aufgestellt, sodass dennoch den wesentlichen charakteristischen, d. h. den trigonalen und hexagonalen Strukturmerkmalen der LDH-Verbindungen Rechnung getragen wird.

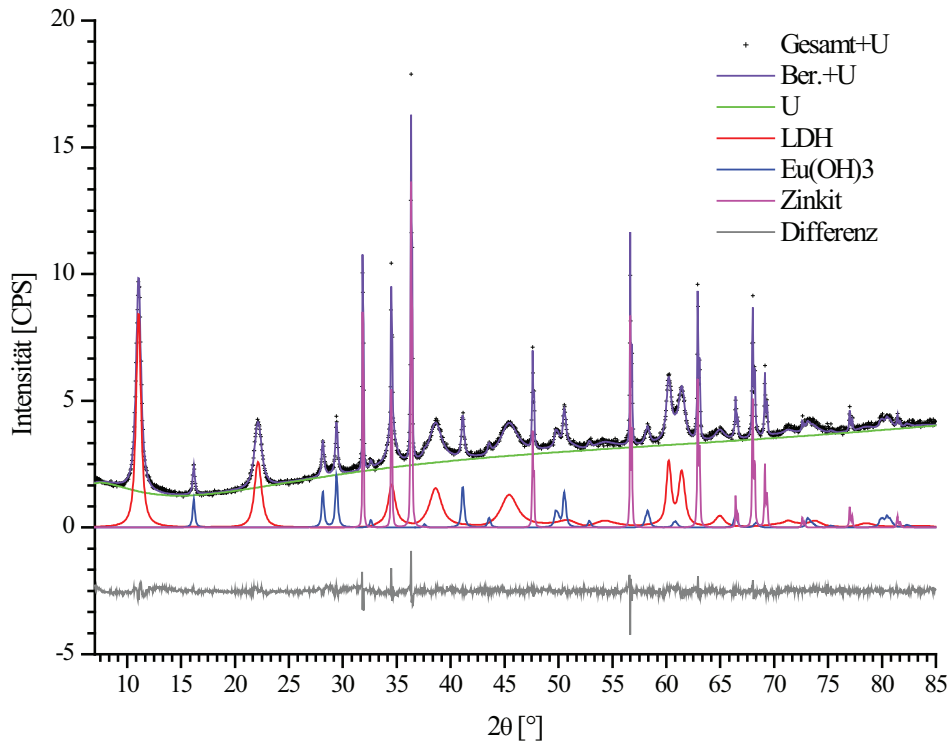


Abb. 6.61: Rietveld-Plot des Eu-LDH mit 20 Molprozent Aluminiumersatz durch Europium

Für die Berechnungen der Phasenanteile wurde mit Rücksicht auf die Abhängigkeit der zu bestimmenden Quantitäten in Abhängigkeit von dem Partikeldurchmesser gemäß Brindley (vgl. Kapitel 5.1.5) eine Korngröße von 1 μm angenommen. Um den Einfluss der Partikelradien zu untersuchen, wurden noch ergänzende Berechnungen für die Partikelgrößen von 0,5 μm und 5 μm durchgeführt. Die Variierung dieser Parameter führte jedoch zu keiner deutlichen Ergebnisveränderung (vgl. Anhang A Tabelle A1 bis A3). In der Tendenz führen größere Partikeldurchmesser gegenüber kleineren zu einer relativen quantitativen Abnahme der LDH-Anteile.

Die Europiumbesetzungsdichten ergeben sich aus dem jeweiligen Substitutionsgrad und wurden für die Berechnung innerhalb enger gesetzter Toleranzen (< 2 Molprozent) nahezu konstant gehalten, da bei Testrechnungen ohne gesetzte Restraints[‡] diesbezüglich lediglich für die Europiumsubstitution von 20 Molprozent eine gute Übereinstimmung mit dem vorgelegten Substitutionsgrad für Europium erzielt wurde. Für die Ansätze < 20 Molprozent wurde die Europiumsubstitution überbestimmt, d. h. der Sollwert wurde um ca. 15 bis

[‡]Ein „Restraint“ kennzeichnet das Intervall, innerhalb dessen die Parameter variieren können.

20 Molprozent überschritten. Die uneingeschränkte Freigabe führte auch dazu, dass für die Nebenphase $\text{Eu}(\text{OH})_3$ und die amorphen Anteile eine geringe Zunahme zu verzeichnen war (vgl. Anhang A Europiumeinbau Tabelle A1). Für die ICP-OES-Analysen, die im ZCH des FZJ zur Bestimmung des Europiumgehalts ergänzend durchgeführt wurden, wird eine Unsicherheit von 5 Molprozent angegeben. Diese Analysen ermitteln dabei den pauschalen Europiumgehalt, d.h. bei dem Auftreten der Nebenphase $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ab Eu-Substitutionen > 5 Molprozent fließt dies in die Analyse des Gesamtwerts für Europium ebenso mit ein.

Um mögliche amorphe Anteile zu quantifizieren, wurde den europiumsubstituierten Syntheseprodukten ein abgewogener interner Zinkitstandard homogen beigemischt. In Tabelle 6.46 sind die berechneten Zinkitmengen und amorphen Anteile zusammengefasst.

Tab. 6.46: Amorphe Anteile und Schichtübergangswahrscheinlichkeiten der europiumhaltigen LDH-Synthesen

Eu-Substitution von Al [Mol-%]	Zinkit Einwaage [%]	Zinkit berechnet [%]	Fehler [%]	Amorphe Anteile [%]	Fehler [%]	Schichtwahr- scheinlichkeit 3R/3R- Übergang [%]
0,0	--- [†]	---	---	---	---	54,93
5,0	9,34	9,25	0,15	9,40	1,70	67,64
10,0	9,44	9,25	0,11	17,90	1,20	63,20
12,5	10,13	9,91	0,12	17,60	1,20	70,66
20,0	10,62	10,24	0,25	25,90	2,10	73,38

Da bei den Synthesen deutliche Stapelfehlernordnungen vorliegen (vgl. Abbildung 6.54 und vgl. Anhang A), wurde für diese LDH-Verbindungen noch die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen des 3R-Typs mitbestimmt. Die hierfür berechneten Werte sind größer als 63 Prozent, wobei der maximale Fehler für die Wahrscheinlichkeiten bei 0,55 Prozent liegt.

Eine umfassende Zusammenschau aller Originaldiffraktogramme und weitere Rietveldprogramme zum Europiumeinbau finden sich zusätzlich in Anhang A.

In Anhang F sind die umfassenden Ergebnisausgaben der Verfeinerung der Realstrukturparameter der europiumdotierten LDH-Verbindungen aufgeführt. Das für die Quantifizierung verwendete Strukturmodell von $\text{Eu}(\text{OH})_3$ findet sich im Anhang E „Strukturen“ in Abbildung E7.

[†]Zinkit wurde nicht abgewogen zugegeben.

In Abbildung 6.62 ist die Entwicklung bzw. die Zunahme der Gitterparameter mit steigendem Europiumgehalt dargestellt. Die a - wie auch die c -Gitterkonstante wachsen beide mit zunehmendem Europiumgehalt an. Unter der Annahme, dass die Zunahme linear, der Vegard'schen Regel gehorchend erfolgt, ist die Steigung für den c -Gitterparameter etwa dreimal so groß wie für die Steigung des a -Parameters. In diesem Fall führt der Einbau des Europiums nicht ausschließlich zu einer Gitteraufweitung in der a - b -Ebene, sondern erfährt zudem auch eine Weitung in der senkrecht zu dieser Ebene stehenden c -Richtung.

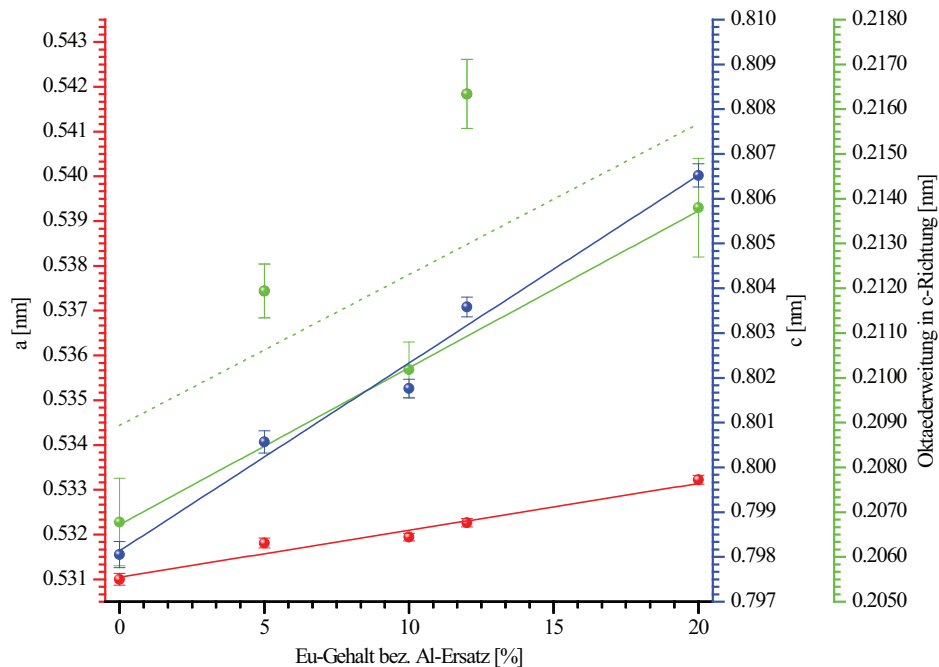


Abb. 6.62: Zunahme der a - und c -Gitterparameter sowie der Oktaederweiterung in Abhängigkeit vom Eu-Gehalt

Im Zuge der Strukturverfeinerung wurde auch der Parameter für die Veränderung der Atompositionen der Oktaedersauerstoffe in c -Richtung parametrisiert (grüne Kurven in Abbildung 6.62) und zeigt dabei einen vergleichbaren linearen Anstieg wie der c -Parameter mit Zunahme der Europiumsubstitution. Für den linearen Fit wurden sowohl alle fünf Substitutionsgehalte (grügestrichelte Linie) als auch nur diejenigen mit 0, 10 und 20 Molprozent berücksichtigt (grüne durchgezogene Linie). Bei letzterem Fit wurde dem Umstand Rechnung getragen, dass die Substitutionen mit 5 Prozent und 12,5 Molprozent eine zu große Oktaederweiterung aufweisen, als es im Gegensatz dazu die Zunahmen der entsprechenden korrelierten c -Parameter erwarten lassen. Die beobachtbare Zunahme weist aber dennoch in beiden Fällen die gleiche Größenordnung auf. Die Zunahme des c -Parameters

überspannt hierbei einen Bereich von ca. 0,09 Ångström. Für die Weitung der Oktaeder ergibt sich ein vergleichbarer Wert von ca. 0,08 Ångström. Die Beobachtung der kontinuierlichen Zunahme charakteristischer Strukturparameter ist insofern von Bedeutung, da das Auftreten von $\text{Eu}(\text{OH})_3$ als Nebenphase ab einem Substitutionsgrad von 10 Molprozent eine obere Einbaugrenze für Europium in die LDH-Struktur andeuten könnte. Die Oktaederweiterung bei 12,5 Molprozent (ca. 2,16 Å) übersteigt diejenige von 20 Molprozent (ca. 2,14 Å), wohingegen der Wert des Substitutionsgrads von 5 Molprozent (ca. 2,12 Å) darunterliegt. In der nachfolgenden Abbildung 6.63 sind, ebenfalls in Abhängigkeit vom Europiumsubstitutionsgrad, die ermittelte Röntgendichte sowie der Wassergehalt der Zwischenschicht aufgetragen.

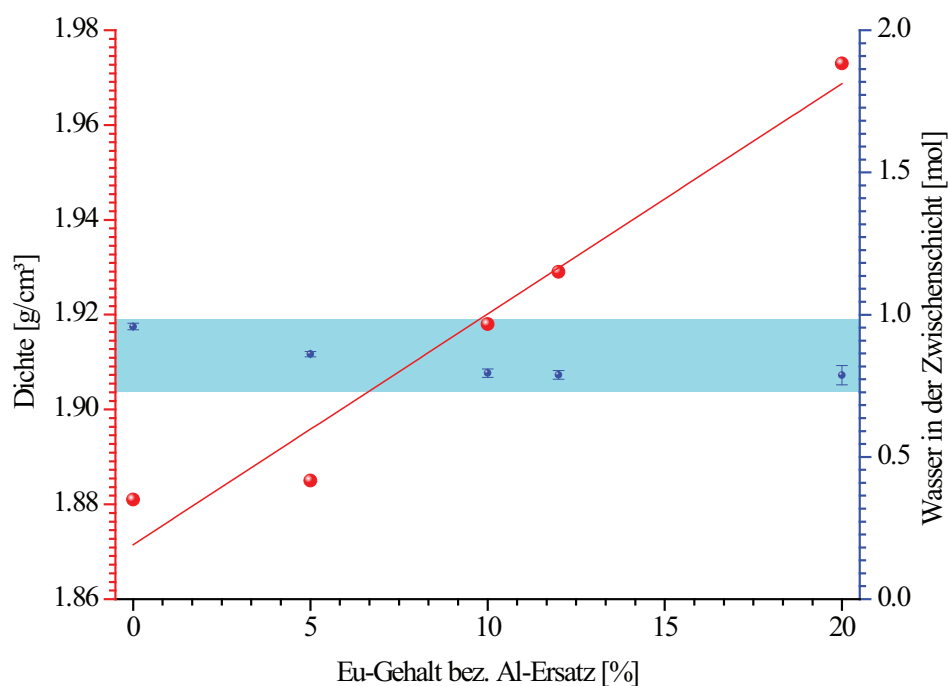


Abb. 6.63: Abhängigkeit des Zwischenschichtwassers und der Röntgendichte vom Eu-Gehalt

Aus Abbildung 6.63 geht deutlich hervor, dass mit Zunahme des Aluminiumersatzes durch Europium ein Anstieg der Röntgendichte einhergeht. Der Wassergehalt, der in der Rietveldrechnung als frei laufender Parameter behandelt wurde, bleibt jedoch auf konstantem Niveau (hellblauer Balken). In Tabelle 6.47 sind die ermittelten Phasenanteile zusammengefasst.

Tab. 6.47: Phasenzusammensetzung der Eu-LDH-Syntheseprodukte in Abhängigkeit von dem Eu-Substitutionsgrad

Eu-Dotierung (Al-bez.) [Mol-%]	LDH-Anteil [Massen-%]	Fehler [Massen-%]	Eu(OH) ₃ [Massen-%]	Fehler [Massen-%]
0,0	100	---	---	---
5,0	100	0,19	---	---
10,0	99,61	0,18	0,39	0,07
12,5	95,48	0,23	4,52	0,09
20,0	95,44	0,51	4,56	0,15

Aus obiger Tabelle wie auch visuell aus den Rietveldrechnungen (vgl. Abbildung 6.61, vgl. Anhang A „Europiumeinbau“, Abbildung A3 bis A5) ist klar zu entnehmen, dass mit zunehmendem Eu-Substitutionsgrad der Gehalt an Eu(OH)₃ bis 20 Molprozent zunimmt. Die maximale Menge an Eu(OH)₃ wurde zu 4,56 Massenprozent für 20 Molprozent bestimmt, sie unterscheidet sich dabei nur minimal gegenüber der Substitution mit 12,5 Molprozent (4,52 Massenprozent). Die Zunahme an Eu(OH)₃ erfolgt somit nicht in dem Maße wie die Gitterparameter in Abhängigkeit von der steigenden Europiumkonzentration anwachsen. Möglicherweise fällt bei der Synthese europiumdotierter LDH-Verbindungen bei erhöhten vorgelegten Eu-Konzentrationen im alkalischen Medium (vgl. Kapitel 4, [CUR 10, STU 07]) Europiumhydroxid gerade in der Menge aus, bis das Löslichkeitsprodukt bei den gegebenen pH-Bedingungen wieder unterschritten wird und das sich noch in Lösung befindende Europium im Rahmen des Kopräzipitationsprozesses quantitativ in die LDH-Struktur eingebaut wird. Klarheit über die bislang erlangten Beobachtungen bzw. über eine mögliche Einbaugrenze für Europium in die LDH-Struktur könnten weitere Synthesen mit deutlich erhöhten Europiumkonzentrationen sowie Synthesen mit geringeren Eu-Gehalten bringen, die unterhalb von 20 Molprozent neben 5, 10 und 12,5 Molprozent noch nicht in Betracht gezogen wurden.

6.3.2 Diskussion der Ergebnisse des Europiumeinbaus in die LDH-Struktur

Generell bewirkt der Einbau des großen Eu³⁺-Kations eine lineare Aufweitung des Gitters sowohl in a- und als auch in c-Richtung (vgl. Kapitel 6.3.1). Die beobachtete Zunahme des a-Parameters deutet dabei den Einbau des Europiums in die Oktaederschicht an. TRIFS- und EXAFS-Untersuchungen an ebenfalls mit europiumdotierten Mg-Al-Cl-LDH-Verbindungen stützen diese Annahme [STU 07].

Die eigenen hierzu durchgeführten Rietveldrechnungen zeigten, dass insbesondere eine Aufweitung der Oktaeder in c-Richtung mit Zunahme der Europiumkonzentration zu beobachten ist, da parallel zu dieser Richtung die sterische Behinderung weniger ausgeprägt ist als senkrecht dazu, d. h. parallel zu den a-b-Gitterebenen der LDH-Schichtstruktur.

Für den ebenfalls in Betracht gezogenen Fall, dass der Einbau des Europiums zu strukturellen Veränderungen führt, die typisch für die Gitterstruktur der AFm-Phasen (vgl. Anhang E „Strukturen“, Abbildungen E9, E10 und E16) sind, wurde von einer Rietveldverfeinerung abgesehen, da die im Vorfeld mit DIFFaX berechnete Diffraktogrammsimulation neue Reflexe generiert, die im gemessenen Diffraktogramm (vgl. Kapitel 6.3.1) nicht zu beobachten waren. Zurückführbar ist dieser Umstand möglicherweise auf die geringe Europiummenge. Im Rahmen dieser Arbeit wurden lediglich maximal 5 Molprozent der Oktaederposition* mit Europium besetzt, aus diesem geringen diadochen Ersatz resultiert keine rekonstruktive Neuordnung der Gitterstruktur, wie sie in der Simulation zu beobachten ist (vgl. Kapitel 6.3.1, Abbildung 6.60).

Im Rahmen der Rietveldrechnungen wurde zudem der amorphe Anteil der mit unterschiedlichen Europiumgehalten substituierten LDH-Verbindungen bestimmt. Dabei fällt auf, dass mit zunehmendem Europiumgehalt auch eine Zunahme des amorphen Anteils einhergeht (vgl. Kapitel 6.3.1, Tabelle 6.41). Der hohe Wert für die 20-molprozentige Europiumsubstitution erscheint gegenüber den geringere Europiumgehalte aufweisenden Synthesen doch relativ hoch, zumal die Rietveld-Plots der Synthesen mit 12,5 und 20 Molprozent Europiumersatz vergleichbare Kurvenverläufe aufweisen (vgl. Abbildung 6.61 und Anhang A, Abbildung A5). Es wurde bei diesen Berechnungen zudem darauf geachtet, dass der Grad des untergrundbeschreibenden Polynoms immer von der gleichen, d. h. der sechsten Ordnung war. Eine mögliche Ursache für den hohen amorphen Anteil in der Synthese mit 20 Molprozent Europiumgehalt sind eventuelle Schwankungen hinsichtlich der Konstanz der registrierten Intensität im Liniendetektor während der Messung. Mehrere kurz aufeinander folgende Messungen derselben Probe, kombiniert mit deren anschließender Aufsummation zu einem Gesamtdiffraktogramm, können eventuell vorhandene Intensitätsschwankungen der beobachteten Reflexe herausmitteln.

Als weiterer Parameter wurde die Schichtübergangswahrscheinlichkeit, d. h. die Schichtabfolge des 3R- und des 2H-Typs in den deutlich stapelfehlgeordneten LDH-Synthesen, bestimmt. Es lässt sich zeigen, dass der Einbau des Europiums zu einer Bevorzugung des 3R-Typs führt. Eine erste Betrachtung führt zu einer

*Bezüglich der Aluminiummenge entspricht dies 20 Molprozent (vgl. Kapitel 6.3.1).

Übergangswahrscheinlichkeit von etwa 70:30 (vgl. Kapitel 6.3.1, Tabelle 6.46) bei europiumhaltigen Synthesen. Ohne Europium ist lediglich eine leichte Präferenz des 3R-Typs auszumachen.

Vergleichbare Resultate wurden auch bei LDH-Synthesen beobachtet, die nicht Chlorid-, sondern Carbonationen in der Zwischenschicht aufweisen [CUR 07]. Es zeigt sich, dass hinzudotiertes Europium einen wesentlichen Einfluss auf die Stapelabfolge von fehlgeordneten LDH-Verbindungen hat. Die unterschiedliche Anionbelegung der Zwischenschicht mit Chlorid oder Carbonat ist nach gegenwärtigem Stand der Dinge nicht maßgeblich.

Die Beobachtung, dass ab 10 Molprozent Europiumeinbau das $\text{Eu}(\text{OH})_3$ als Nebenphase auftritt, bedeutet nicht, dass es sich hierbei um eine Einbaugrenze für Europium in die LDH-Struktur handelt, da die Gitterparameter bis 20 Molprozent linear zunehmen. Andererseits muss bei Betrachtung der Oktaederweiterung in c-Richtung (Kapitel 6.3.1, Abbildung 6.62) konstatiert werden, sofern es sich bei dem dazugehörigen Werten bei 5 und 12,5 Molprozent nicht um „Ausreißer“ handelt, dass ab diesem Substitutionsgrad kein weiterer Zuwachs in c-Richtung erfolgt.

Generell muss zu den Rietveldrechnungen noch angemerkt werden, dass die Verwendung eines LDH-Strukturmodells auf Basis von [TRO 07] geeigneter ist als auf Basis von [BEL 96] und [COS 98], da durch Verwendung von zwei verschiedenen 18g-Wyckoff-Positionen für die Zwischenschichtsauerstoffe bzw. -chloride insbesondere der 110-Reflex sehr gut angefüttet wird. Dies legt den Schluss nahe, dass in der Zwischenschicht von stapelfehlgeordneten LDH-Verbindungen eine größere Fehlordnung vorliegt. Die Erkenntnisse von [TRO 07] stützen sich dabei auf die Beobachtung, dass im Greenrust unterschiedliche 18g-Lagen für Chlor und Sauerstoff in der Zwischenschicht vorliegen.

Bei Kenntnis der Einbaukapazität für radioaktive Spezies in die in situ im Endlager gebildeten LDH-Verbindungen können diejenigen Mengen abgeschätzt werden, die als ergänzende, auch aus LDH-Verbindungen bestehende Schachtverfüllungen zusätzlich bereitgestellt werden müssten, um eine Immobilisierung des radioaktiven Inventars zu erreichen.

Das beobachtete Ordnungsphänomen, das bei europiumhaltigen LDH-Verbindungen der 3R-Typ bevorzugt wird, kann zudem bei nachfolgenden thermodynamischen Betrachtungen hinsichtlich der Beurteilung der Phasenstabilität von LDH-Verbindungen unter Endlagerbedingungen eine Rolle spielen.

6.4 Radioaktive Sorptionsversuche an Aluminiumchlorohydratphasen

Alle nachfolgend beschriebenen Sorptionsversuche mit ausgewählten radioaktiven Isotopen wurden mit carrierfreien* Lösungen angesetzt. Die im Rahmen der Sorptionsversuche durchgeführten XRD-Messungen an Aluminiumchlorohydraten dienten lediglich dazu, Veränderungen dieser Verbindungen während der Sorptionsexperimente zu überprüfen. Ein interner Zinkitstandard zur exakten Reflexlagen-Bestimmung war hierbei nicht notwendig. Eine umfassende Zusammenschau aller Originaldiffraktogramme der Sorptionsuntersuchungen findet sich zusätzlich im Anhang D.

6.4.1 Sorption von ^{152}Eu

Nachdem der Lesukit in den Autoklavenexperimenten röntgenographisch nachgewiesen und dessen Gehalt danach mittels Rietveldrechnungen abgeschätzt wurde (vgl. Kapitel 6.2.2 und 6.2.3), soll nun in diesem Kapitel das Rückhaltevermögen dieser Phase für Europium im Rahmen ergänzender Sorptionsversuche erörtert werden.

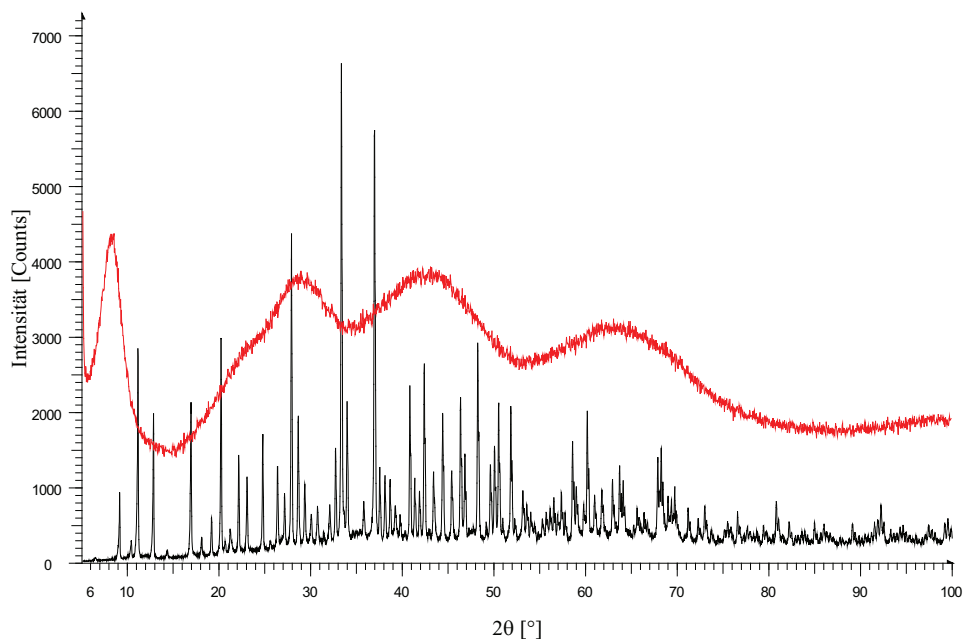


Abb. 6.64: Vergleich von Lesukit (schwarz) und SimaFloc LS (rot)

Für diese Versuchsreihe wurden mehrere Ansätze vorbereitet. Der erste Ansatz wurde mit dem technischen Produkt SimaFloc LS [SIL 08] durchgeführt. Diese Substanz weist die

*Carrierfrei bedeutet, dass sich ausschließlich radioaktive Isotope ohne inaktive „Carrier“ (Träger) in der Lösung befinden.

gleiche Summenformel wie der Lesukit auf, findet unter anderem bei der Gewässeraufbereitung Anwendung und weist strukturell Kegginmoleküle auf [CAS 05].

Wie sich anhand der in Abbildung 6.64 dargestellten Diffraktogramme deutlich erkennen lässt, ist SimaFloc LS (rot) eine Verbindung mit geringer Kristallinität, da die Reflexe im Gegensatz zum Lesukit (schwarz) sehr breit sind. Die gegenüber der kristallinen Verbindung (schwarz) deutlich erhöhte Intensität der amorphen Phase SimaFloc LS (rot) ergibt sich lediglich aus der Tatsache, dass für deren Messung der Liniendetektor VÅntec mit besserer Zählstatistik verwendet wurde (vgl. Kapitel 5.1.2).

Bezugnehmend auf die trotz gleichen Chemismus unterschiedliche Kristallinität wurden zusätzliche Ansätze in vergleichbarer Weise auch mit dem aus dem Autoklaven gewonnenen kristallinen Lesukit durchgeführt, um mögliche Abhängigkeiten der Sorption vom Grad der Kristallinität zu beobachten.

Für die Versuche mit der röntgenamorphen technischen Substanz wurde folgendermaßen verfahren: 0,1 g Simafloc LS wurde mit 10 ml Lauge 2 sowie mit 0,1 ml ^{152}Eu -Lösung bekannter Aktivität (2428 Bq) angesetzt und nach verschiedenen Standzeiten von 24 h, 48 h und 72 h sowohl mit LSC- als auch mit XRD-Analytik (vgl. Abbildung 6.65) untersucht. Die erhaltenen Suspensionen wurden vorher über einen Schwarzbandfilter (450 nm) abfiltriert. 0,5 ml des Filtrats wurden anschließend der LSC-Analytik zugeführt.

Europium wurde verwendet, weil es zum einen als radioaktives Spaltprodukt auftritt und zum anderen als Lanthanid ähnliche Eigenschaften wie das Actinoid Uran aufweist und somit auch als homologes Simulat Verwendung findet.

Um eine fundierte Aktivitätsbilanz aufstellen zu können, wurde ein Blindversuch mit dem ^{152}Eu -Standard durchgeführt. Die gesamte, mittels LSC-Methode bestimmte Aktivität des Standards wurde in der Lösung wiedergefunden, sodass Wandadsorptionseffekte für die folgenden Sorptionsuntersuchungen ausgeschlossen werden können.

In der nachfolgenden Tabelle 6.48 sind die Ergebnisse dieser Analyse zusammengefasst. Die gemessene Aktivität bezieht sich hierbei auf ein Volumen von 10,1 ml. Zudem wurden Lauge 2 und Simafloc LS allein ohne beaufschlagte ^{152}Eu -Standardlösung mit der LSC-Methode gemessen. In diesen Ansätzen konnte keine Aktivität nachgewiesen werden. In dem Versuch mit ^{152}Eu -Beaufschlagung der SimaFloc LS-Suspension zeigte sich wie in dem Blindversuch, dass sich das ^{152}Eu -Inventar nach der Behandlung vollständig in Lösung befindet. Eine Rückhaltung findet somit nicht statt.

Tab. 6.48: ^{152}Eu -Sorption an Simafloc LS in Abhängigkeit von der Standzeit

Standzeit [h]	Standardaktivität [Bq]	Wiederfindung [Bq]	Wiederfindung [†] [%]
24	240,40	226,84	94,36
48	240,40	241,94	100,64
72	240,40	233,53	97,15

Um eine eventuelle strukturelle Veränderung von Simafloc LS während der durchgeführten Versuche zu untersuchen, wurden die Filtrerrückstände mehrmals mit Isopropanol gewaschen, anschließend in Argonatmosphäre getrocknet und anschließend geröntgt. Es zeigte sich hierbei, dass Simafloc LS unabhängig von der Standzeit nach wie vor röntgenamorph ist. Abb. 6.65 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

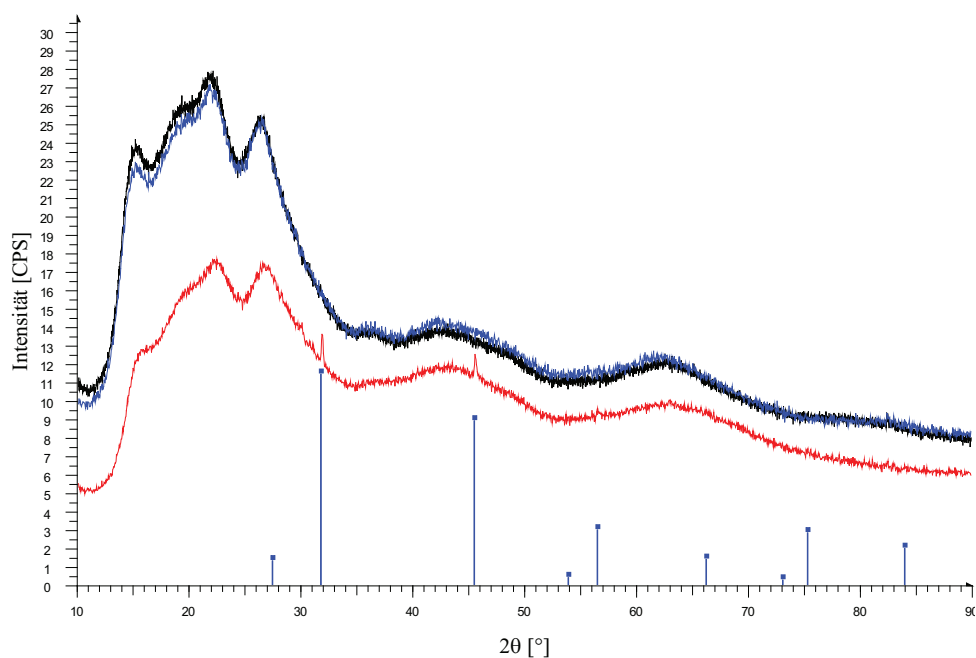


Abb. 6.65: Stabilität von Simafloc LS nach verschiedenen Standzeiten in Lauge 2

Die sichtbaren Unterschiede im niedrigen 2θ -Bereich ergeben sich lediglich daraus, dass die ^{152}Eu -Proben im Gegensatz zum reinen Simafloc LS mit einer zusätzlichen, eine Streuung verursachenden Kaptonfolie als Schutzmaßnahme gegen Kontamination abgedeckt wurden.

[†]100,64 % der Wiederfindung ergibt sich aufgrund gewisser Messungenauigkeiten. Der maximale Wert beträgt 100 %. Die Nachweisgrenze für diese Methode beträgt 0,5 Bq pro Messvolumen (vgl. Kapitel 5.2.5). Weitere Unsicherheiten ergeben sich während der Pipettierung der geringen Probenvolumina.

Nach 72 h Standzeit (rot) sind lediglich geringe Spuren von Natriumchlorid (blau, PDF-2-Karte: 00-005-0638) zu beobachten. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts wurde die Intensität des dazugehörigen Diffraktogramms um ca. 40 Prozent nach unten skaliert. Die Diffraktogramme für die Standzeiten von 24 h und 48 h sind durch die schwarze und blaue Kurve in Abbildung 6.64 repräsentiert.

In einer weiteren Sorptionsversuchsreihe wurde 0,1g des kristallinen Lesukits aus dem mit Isopropanol aufbereiteten Autoklavenansatz UAl_x-Al/Lauge 2 mit 0,1 ml ¹⁵²Eu-Standardlösung in 10 ml Lauge 2 angesetzt. Für diesen Ansatz wurde die Korngrößenfraktion < 2µm verwendet, da der Lesukit hier den hauptsächlichsten kristallinen Phasenbestand mit mehr als 95 Massenprozent (vgl. Kapitel 6.2.2.2, Tabell 6.6) ausmacht und die amorphen Anteile gemäß der Rietveldanalyse praktisch nicht vorhanden sind.

Aus Bilanzierungsgründen musste jedoch zusätzlich überprüft werden, ob Lesukit als Korrosionsprodukt des FR-BE bereits eine durch Uran bedingte Aktivität vor der Beaufschlagung mit ¹⁵²Eu-Standardlösung aufweist. Für diesen Versuch wurden 10 ml der Lauge 2 mit 0,1 g der Feinfraktion < 2 µm angesetzt. Vor der pH- und Aktivitätsbestimmung wurde die Probe durch einen 450 nm Schwarzbandfilter abfiltriert.

In den relevanten Diffraktogrammen (vgl. Kapitel 6.2.2.1, Abbildung 6.10) sowie in den EDX-Spektren (vgl. Kapitel 6.1.1, Abbildung 6.1 b)) war Uran als Bestandteil einer kristallinen Phase bzw. elementanalytisch nicht nachweisbar. Dennoch konnten mit der LSC-Analytik geringe Spurengehalte relevanter Uranisotope nachgewiesen werden. Für eine korrekte Bilanzierung wurden zusätzlich 0,5 ml des ¹⁵²Eu-Standards mit einer ausgewiesenen Aktivität von 2444 Bq der LSC-Analytik zugeführt. Die in diesem, der LSC zugeführten Volumen von 0,5 ml vorhandene Aktivität wurde mit 112,4 Bq bestimmt und entspricht einer Wiederfindung von ca. 91,98 Prozent. Eine Rückhaltung findet somit nicht statt, die Wandadsorptionseffekte sind vernachlässigbar.

In dem Ansatz, in dem das Sorptionsverhalten von ¹⁵²Eu an Lesukit untersucht werden soll, wurde nach Abfiltration durch einen Schwarzbandfilter 0,5 ml des Filtrats entnommen, um davon die Aktivität mittels LSC-Analyse und den pH-Wert zu bestimmen. Die Aktivität dieses Messvolumens beträgt 114,45 Bq, der pH-Wert ca. 2,3. Auf 10 ml hochgerechnet, ergibt sich eine Aktivität von 2289 Bq. Der Anteil der Aktivität, die der 0,1 g Feststoffzugabe zuzuschreiben ist, beläuft sich damit auf ca. 1,19 Prozent.

In Abbildung 6.66 sind die Diffraktogramme der Feinfraktion vor (schwarz) und nach der Beaufschlagung mit ¹⁵²Eu-Standard (rot: 24 h, blau: 192 h) dargestellt. Die Reflexlagen des Lesukits wurden mit der PDF-2-Karte 00-031-0006 (rot) unterlegt. Unterschiede nach 24 h

Standzeit ohne (schwarz) und mit (blau) ^{152}Eu -Beaufschlagung sind nicht auszumachen. Gleiches gilt für die Standzeit von 192 h (rot) in Lauge 2 mit beaufschlagten ^{152}Eu .

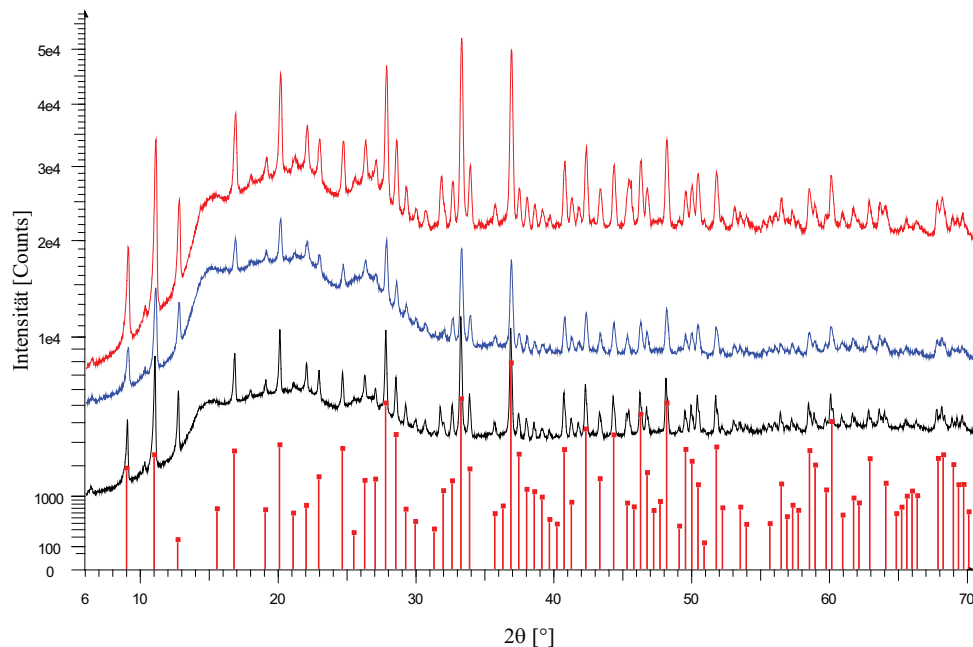


Abb. 6.66: Vergleich von Lesukit vor und nach der Aktivitätsbeaufschlagung mit ^{152}Eu

Zur Verdeutlichung des Sachverhalts wurden die Intensität im Quadratwurzelmaßstab aufgetragen, und auf die Diffraktogramme wurde zusätzlich Intensität addiert. Der erhöhte Untergrundverlauf im niederen 2θ -Bereich ist wie schon bei den Versuchsansätzen für SimaFloc LS (vgl. Abbildung 6.65) auf die Verwendung von Kaptonfolie zur Probenabdeckung aus Kontaminationsgründen zurückzuführen. Die dazugehörigen Originaldiffraktogramme finden sich in Anhang D Sorptionsversuche.

Wie schon für SimaFloc LS nach 24 h Standzeit, lässt sich auch hier im Diffraktogramm (rot), dargestellt in Abbildung 6.66, keine strukturelle Veränderung des Lesukits nach der Beaufschlagung mit ^{152}Eu -Standard-Lösung feststellen.

Für die Sorptionsanalytik von Lesukit nach 192 h Standzeit (blau) wurde in vergleichbarer Weise wie schon für 24 h Standzeit verfahren, weshalb in den folgenden Abschnitten vorwiegend auf die Ergebnisse dieser Versuchsansätze eingegangen werden soll.

Der Versuchsansatz „Lauge 2 mit Lesukit“, dessen Aktivitätsinventar, wie oben im Text erläutert, nach 24 h Standzeit 1,36 Bq betrug, wurde nach insgesamt 192 h Sorptionszeit erneut beprobt. Die gemessene Aktivität in 0,5 ml Probenvolumen wurde mit 2,48 Bq

Ergebnisse

bestimmt, der pH-Wert mit ca. 3,1. Gegenüber 24 h Standzeit hat sich freigesetzte Aktivität nach acht Tagen, d.h. nach 192 h, nahezu verdoppelt.

Das Gesamtinventar für den Ansatz 10 ml Lauge 2 mit 0,1g Lesukit und 0,1 ml ^{152}Eu -Standard beträgt für 0,5 ml Probenvolumen 122,25 Bq, wovon ca. 2,02 Prozent auf das Inventar der Feststofffraktion zurückführbar sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 6.47 zusammengefasst. Die aufgeführten Aktivitäten wurden hierbei auf ein Lösungsvolumen von 10,1 ml umgerechnet.

Tab. 6.49: Resultate der Sorptionsuntersuchungen von ^{152}Eu an Lesukit

Standzeit [h]	Aktivität in Lauge 2 [Bq]	Aktivität in Lauge 2 + Lesukit [Bq]	Aktivität in Lauge 2 + Lesukit + Eu-152- Standard [Bq]	Aktivität Uran [%]	Aktivität im Filtrat [%]
24 h	0	27,57	2311,89	1,19	94,59
192 h	0	50,10	2469,45	2,03	101,04*
pH - Wert					
24 h	4,0	3,3	2,3		
192 h	3,7	3,1	2,6		

Generell hat diese Versuchsreihe zur Sorption von ^{152}Eu an amorphem wie kristallinem $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gezeigt, dass so gut wie keine Rückhaltung am Feststoff zu beobachten ist.

6.4.2 Sorption mit Selenit[†]

In einer weiteren Versuchsreihe zur Sorption von ionischen Spezies sollte noch mit einem Anion, dem Selenitanion (hier SeO_3^{2-}), die Rückhaltung an kristallinem $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d.h. an Lesukit durchgeführt werden. Die Sorption von Selenit an amorphen Aluminiumchlorohydrat (SimaFloc LS) wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Das unter reduzierenden Bedingungen stabile Selenitanion wurde für diese Versuchsreihe gewählt, da das radioaktive Isotop ^{79}Se (Beta-Strahler) als Spaltprodukt in abgebrannten Brennstäben auftritt [FEI 08] und aufgrund seiner großen Halbwertszeit ($> 10^5$ Jahre) als langzeitrelevantes Isotop zu bewerten ist. Die Sorptionsversuche wurden mit dem Isotop ^{75}Se durchgeführt.

Der Versuchsablauf ist in der gleichen Weise durchgeführt worden wie schon zuvor mit dem Kation Eu^{3+} , jedoch mit dem Unterschied, dass auf eine Materialcharge eines älteren

*Aktivitätsangabe ist aufgrund von Messungenauigkeiten $> 100\%$. Maximalwert kann nur 100% betragen.

[†]Die gleichlautende Gipsvarietät Selenit ist hier nicht gemeint.

Versuchsansatzes zurückgegriffen werden musste, da die vorhandenen Ausbeuten an Korrosionsprodukten aus der aktuell untersuchten Versuchsreihe zur Brennstoffkorrosion von $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2 (vgl. Kapitel 6.2.2) bereits bei den Versuchen zur Europiumsorption fast vollständig aufgebraucht wurden. In Abbildung 6.67 sind die beiden Ansätze gegenübergestellt. Im dargestellten Diffraktogramm repräsentiert die schwarze Kurve die ältere Charge.

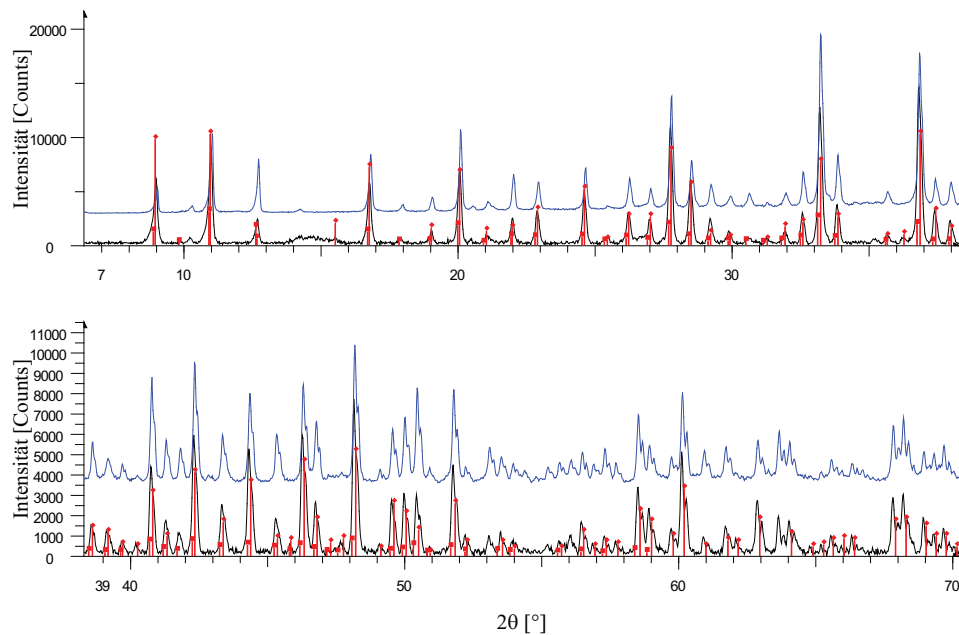


Abb. 6.67: Vergleich zwischen älterer (schwarz) und aktueller (blau) Lesukit-Charge

Die aktuelle Charge wurde zur besseren Anschaulichkeit um ca. 3000 Impulse (Counts) nach oben verschoben. Der schwarze Graph (ältere Charge) wurde untergrundkorrigiert, um die amorphen Hügel der die Probe abdeckenden Kaptonfolie zu beseitigen. Bei ca. 14° bis 15° 2θ sind hiervon jedoch noch einige Artefakte im Diffraktogramm auszumachen.

Um die Vergleichbarkeit dieser Versuchsansätze zu gewährleisten, wurde zum einen das ältere Material ohne ^{75}Se (schwarz) röntgengraphisch nach 177* h Sorptionszeit in Lauge 2 untersucht, zum anderen wurde die mögliche Freisetzung von Aktivität nach 24 h (blau) und 177 h (rot) Standzeit in Lauge 2 bestimmt. Deutliche Unterschiede zwischen den drei Ansätzen (vgl. Abbildung 6.68) sind in den Diffraktogrammen nicht erkennbar vorhanden.

*Aufgrund von temporären Einschränkungen im Laborbetrieb konnten statt 192 h (vgl. Europiumsorption, Kapitel 6.4.1) nur 177 h Standzeit für die Sorptionsexperimente von Selenit realisiert werden.

Zur Verdeutlichung des Sachverhalts wurden die Intensität im Quadratwurzelmaßstab aufgetragen und die einzelnen Diffraktogramme in ihrer Intensität verschoben. Der erhöhte Untergrundverlauf im niederen 2θ -Bereich ist wie schon bei den Versuchsansätzen für SimaFloc LS (vgl. Abbildung 6.65) auf die Verwendung von Kaptonfolie zur Probenabdeckung zurückzuführen, um eine Kontamination der Umgebung zu vermeiden. Die dazugehörigen Originaldiffraktogramme finden sich im Anhang D in Abbildung D3.

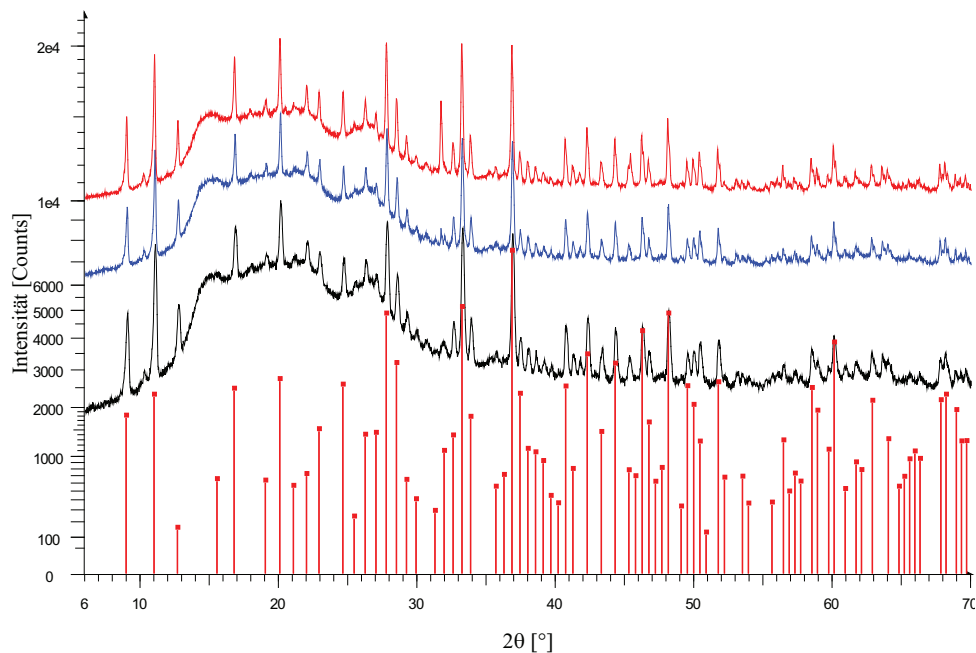


Abb. 6.68: Vergleich von Lesukit vor und nach der Aktivitätsbeaufschlagung mit Selenit

Zusätzlich wurde auch der pH-Wert für jeden Versuchsansatz zur Sorption an Lesukit bestimmt. In Abbildung 6.69 sind die ermittelten pH-Werte aller Sorptionsuntersuchungen an Lesukit anhand eines Balkendiagramms vergleichend gegenübergestellt. Die pH-Werte liegen in einem Bereich von 2 bis 4. Hinsichtlich System und Standzeit weisen korrespondierende Wertepaare vergleichbare pH-Werte auf.

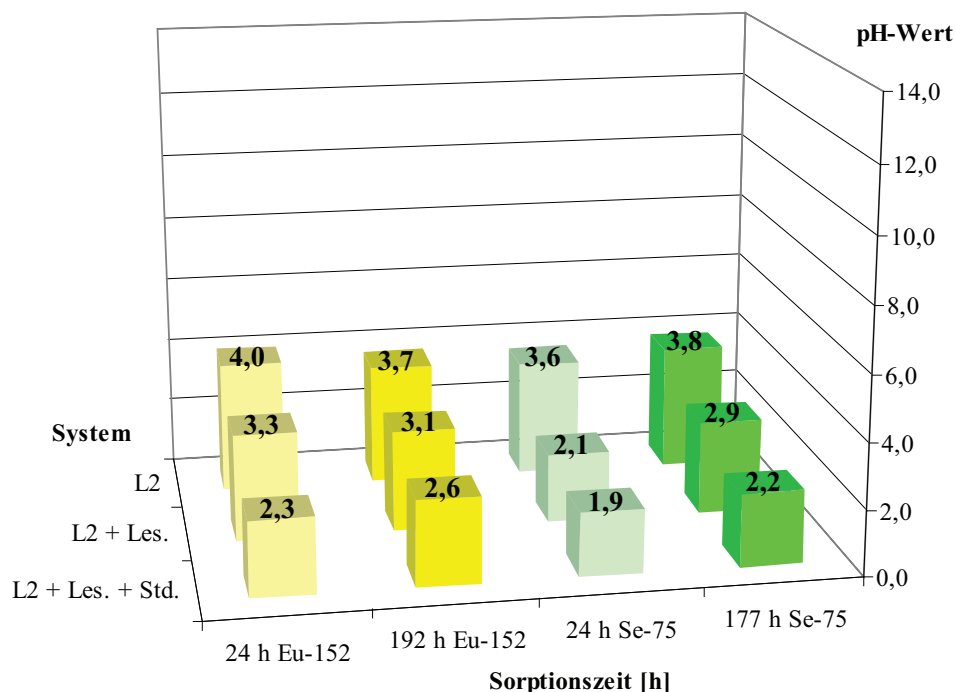


Abb. 6.69: pH-Wert der Versuchsansätze* zum Sorptionsverhalten an Lesukit

In der nachfolgenden Tabelle 6.50 sind die Ergebnisse der Selenitsorption an Lesukit zusammengefasst. Die Aktivität wurde dabei auf ein Messvolumen von 10,1 ml umgerechnet.

Tab. 6.50: Resultate der Sorptionsuntersuchungen von ⁷⁵Se an Lesukit

Standzeit [h]	Aktivität in Lauge 2 [Bq]	Aktivität in Lauge 2 + Lesukit [Bq]	Aktivität in Lauge 2 + Lesukit + Se-75-Standard [Bq]	Aktivität Uran [%]	Aktivität im Filtrat [%]
24 h	0	11,72	601,35	1,95	35,11
192 h	0	15,15	368,25	4,11	21,50
pH - Wert					
24 h	3,6	2,1	1,9		
192 h	3,8	2,9	2,2		

Die Freisetzung von Aktivität beträgt nach 24 h ca. 11,7 Bq und nach 177 h ca. 15,2 Bq, bezogen auf 10,1 ml. Gegenüber der neueren Charge ist die freigesetzte Aktivität ca. zwei- bis dreifach geringer. Sie bewegt sich jedoch in der gleichen Größenordnung, sodass die

*L2 = Lauge 2, L2 + Les. = Lauge 2 + Lesukit, L2 + Les. + Std. = Lauge 2 + Lesukit + ¹⁵²Eu- bzw. ⁷⁵Se-Standard

Unterschiede gegenüber der hinzugesetzten ^{75}Se -Aktivität vergleichbar deutlich ausfallen wie bereits bei dem Versuchsansatz für die ^{152}Eu -Sorption. Das für den ^{75}Se -Standard angegebene Aktivitätsinventar beträgt 1713 Bq, bezogen auf 0,1 ml. Die Überprüfung dieses Standards mit LSC-Analytik ergibt ein Aktivitätsinventar von 1588,12 Bq/100 μl und entspricht somit einer Wiederfindung von ca. 93 Prozent und ist mit derjenigen von ^{152}Eu mit 92 Prozent sehr gut vergleichbar (vgl. Kapitel 6.4.1).

Für die Sorptionsuntersuchung von Selenit an Lesukit ergeben sich nun folgende Ergebnisse: Nach 24 h Standzeit wurde eine Aktivität von 601,35 Bq, bezogen auf 10,1 ml, in dem Filtrat gemessen. Hiervon können 11,70 Bq, d. h. 1,95 Prozent der bereits im Lesukit vorhandenen Uranaktivität, resultierend aus den Korrosionsversuchen der FR-BE zugeordnet werden.

In der Aktivitätsbilanz sind somit 1111,65 Bq, bezogen auf 10,1 ml, an Lesukit sorbiert worden. Der Versuchsansatz mit 177 h Standzeit weist eine sorbierte Aktivität von 1344,754 Bq, bezogen auf 10,1 ml, auf. Die im Filtrat bestimmte Aktivität beträgt 368,246 Bq. Hiervon können 15,15 Bq, d. h. 4,11 Prozent dem bereits vorhandenen Aktivitätsinventar der Korrosionsprodukte zugeschrieben werden.

Im Ergebnis machen diese Versuche unabhängig von der Standzeit deutlich, dass im Gegensatz zu Eu^{3+} , für das keinerlei Rückhaltung vorlag, ein deutliches Sorptionsvermögen für die anionische Spezies SeO_3^{2-} beobachtet wurde. Das in Abbildung 6.70 dargestellte Balkendiagramm verdeutlicht diesen Sachverhalt graphisch.

Bezüglich des zeitlich abhängigen Sorptionsverhaltens des Selenitanions lässt sich festhalten, dass mit Zunahme der Standzeit die Rückhaltung für diese Spezies zunimmt und somit in den Versuchen noch kein Gleichgewicht vorliegt.

Eine strukturelle Veränderung der kristallinen Phase Lesukit konnte jedoch nach Ablauf der Sorptionsversuche nicht beobachtet werden. Eine vergleichende Gegenüberstellung in Abbildung 6.68 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die in den drei Diffraktogrammen beobachtbaren Lesukitreflexe sind deutlich erkennbar und weisen untereinander kaum unterscheidbare Merkmale auf. Die in dem Diffraktogramm ohne Selenitzugabe (rot) beobachtbaren NaCl-Reflexe bei ca. $31,7^\circ 2\theta$ sind hierbei lediglich als präparatives Artefakt anzusehen. Da Lesukit in dieser Arbeit erstmalig im Rahmen von Korrosionsversuchen an Kernbrennstoff beobachtet wurde, sind Resultate externer Arbeiten zu diesem Thema bislang nicht zu Vergleichszwecken verfügbar. Insofern war es im Rahmen dieser Arbeit wichtig, erste Erkenntnisse hinsichtlich des Potenzials zur Rückhaltung radioaktiver endlagerrelevanter Stoffe zu erhalten.

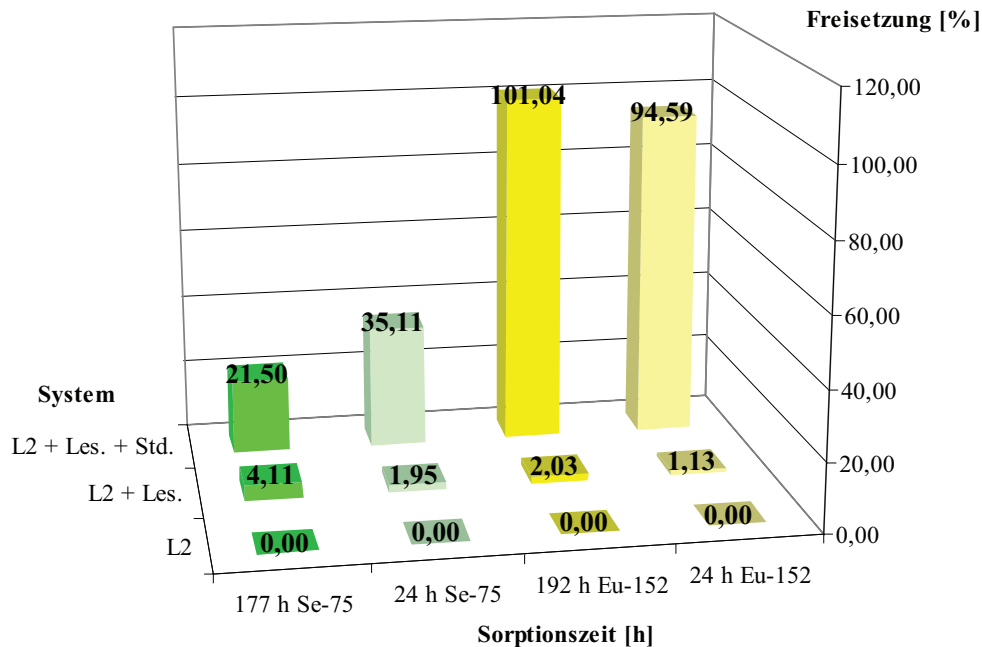


Abb. 6.70: Vergleich* Sorptionsverhalten von $^{152}\text{Eu}^{3+}$ und $^{75}\text{SeO}_3^{2-}$ an Lesukit

6.4.3 Zusammenfassung und Diskussion der Sorptionsversuche an Aluminiumchlorohydrat

Da Lesukit in dieser Arbeit erstmalig im Rahmen von Korrosionsversuchen an Kernbrennstoff beobachtet wurde, sind vergleichbare Resultate externer Arbeiten zu diesem Thema bislang nicht verfügbar.

Insofern war es im Rahmen dieser Arbeit wichtig, erste Erkenntnisse hinsichtlich des Potenzials zur Rückhaltung radioaktiver endlagerrelevanter Stoffe zu erhalten.

Diese ersten Resultate gründen sich vorerst auf Sorptionsversuche mit Europium (Eu^{3+}) und Selenit ($(\text{SeO}_3)^{2-}$) als Vertreter kationischer und anionischer Spezies. Um weitere Erkenntnisse hinsichtlich der Rückhaltung von Radionukliden ausgelaugter Brennelemente zu gewinnen, ist es notwendig, Lesukit in größeren Mengen zu synthetisieren. Wünschenswert wäre in diesem Zusammenhang die Entwicklung einer inaktiven Syntheseroute, die nicht über die Korrosion von FR-BE läuft und, sofern realisierbar, für Einkristallstrukturuntersuchungen Kristalle in hinreichender Qualität erbringt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen zum einen, dass während der Sorptionsvorgänge in Gegenwart von Lauge 2 Lesukit und SimaFloc LS stabil bleiben

*L2 = Lauge 2, L2 + Les. = Lauge 2 + Lesukit, L2 + Les. + Std. = Lauge 2 + Lesukit + ^{152}Eu - bzw. ^{75}Se -Standard

(vgl. Kapitel 6.4.1 und 6.4.2, Abbildungen 6.65, 6.66 und 6.68). Zum anderen lässt sich beobachten, dass das Sorptionsverhalten gegenüber Eu^{3+} und SeO_3^{2-} signifikante Unterschiede aufweist. Europium wird nicht erkennbar sorbiert, wohingegen die Sorption von Selenit deutlich, aber nicht vollständig ist. Eine diese Beobachtung erklärende Ursache zu formulieren, gestaltet sich gegenwärtig schwierig, da die exakte Struktur von Lesukit bislang nicht hinreichend bekannt ist und somit die Wechselwirkung zwischen den Sorbaten Selenit und Europium und dem Sorbens Lesukit nicht im Detail beschrieben werden kann.

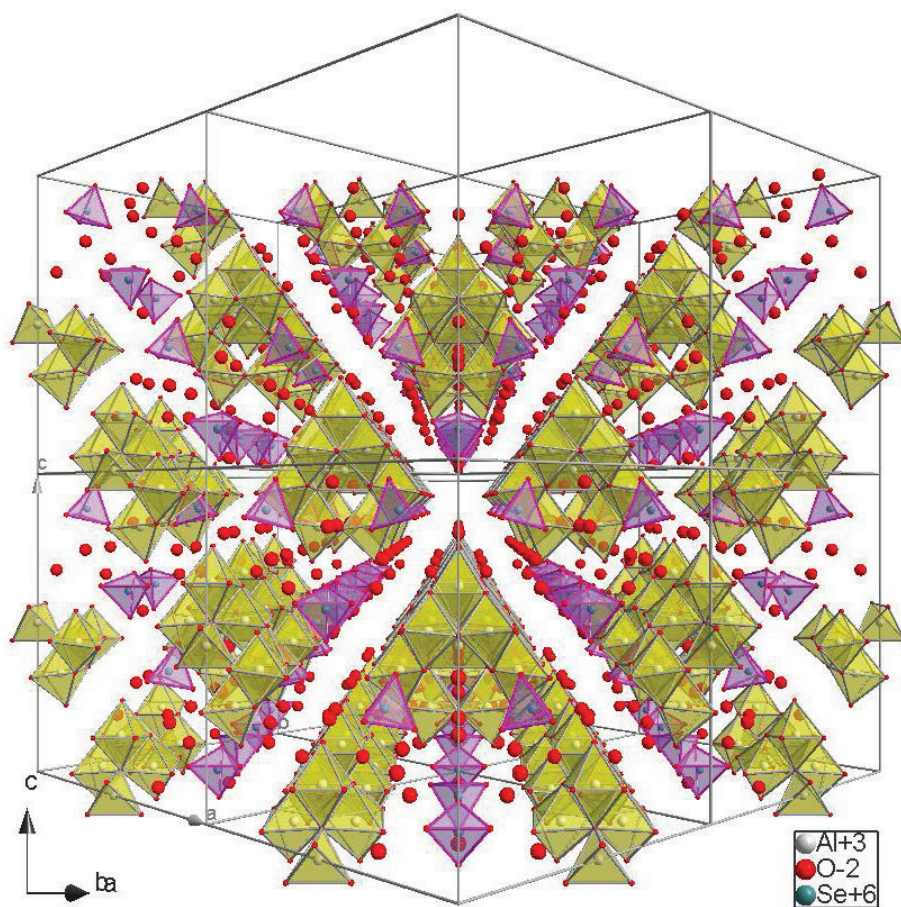


Abb. 6.71: Struktur von $\text{Na}(\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SeO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [JOH 62]

Eine allgemeiner formulierte Erklärung kann lauten, dass das Anion Selenit in Konkurrenz zu dem ebenfalls negativen Chloridion tritt und Letzteres teilweise von dessen Sorptionsplätzen verdrängt.

In der Abbildung 6.71 ist die Struktur einer Natriumselenatverbindung $\text{Na}(\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SeO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dargestellt [JOH 62], die als wesentliches Strukturmerkmal Aluminium-Kegginmoleküle aufweist. Zu sehen sind lediglich Aluminium, Selen und Sauerstoff. Die Atomlagen für Natrium sind nicht eindeutig bestimmt. Diese werden gemäß [JOH 62] auf den Wyckoff-Positionen 4a bzw. 4d vermutet.

Die pyramidalen Selenationen nehmen hierbei isolierte Plätze in den Zwischenräumen der Kegginmoleküle ein. Selenit weist im Gegensatz zu Selenat ein Sauerstoffanion weniger auf, jedoch zeugt dessen Molekülsymmetrie nach wie vor von pyramidalem Charakter. Es ist daher strukturell vorstellbar, dass die oben beschriebene Konkurrenzsituation für Chloridionen die Selenitsorption erklärt. Die abgebildete Struktur ist kubisch-flächenzentriert und wird der Raumgruppe F-43m (216) zugeordnet. Der Gitterparameter a weist einen Wert von 18,01 Ångström auf.

Die schlechte Sorption von Eu^{3+} an Lesukit mag darin begründet liegen, dass die Unterschiede der Kationradien zwischen Europium ($r_{\text{Sh}}(\text{Eu}^{3+}) = 1,087 \text{ Å}$) und Aluminium ($r_{\text{Sh}}(\text{Al}^{3+}) = 0,675 \text{ Å}$) zu groß sind und damit kein struktureller Einbau, will heißen diadocher Ersatz, auf den Gitterpositionen des Al^{3+} durch Eu^{3+} erfolgen kann.

7 Ausblick

In dieser Arbeit wurden die drei Systeme $\text{UAl}_x\text{-Al}$, $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Lauge 2 und $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung behandelt. Als weitere Gesteinsformation für eine tiefengeologische Endlagerung sind Granit bzw. Gesteine mit granitischer Zusammensetzung Gegenstand wissenschaftlicher Forschung und Diskussion. Im Rahmen weiterer Korrosionsversuche müssen daher die Systeme $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ und $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Gegenwart granitischer Formationswässer untersucht werden, wenn Granitformationen in Betracht gezogen werden. Zusätzlich muss noch $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ in Tonporenlösung (Mont Terri-Typ) betrachtet werden.

Der Forschungsrahmen zur Charakterisierung der sekundären Phasen mit XRD-Methoden sollte bei weiter gefasster Sichtweise unter Berücksichtigung anderer Brennstofftypen und –zusammensetzungen noch erweitert werden. Eine entsprechende Aufweitung des analytischen Spektrums kann zusätzlich durch eine Veränderung der Einlagerungsbedingungen mittels Temperatur-, Druck- und Luftfeuchtenvariation realisiert werden.

Die röntgenographische Charakterisierung der sekundären Phasen wurde nach der Kornseparierung bei Raumtemperatur unter stickstoffhaltiger Inertgasatmosphäre in einem Klimakammeraufsatz für Pulverdiffraktometer durchgeführt. Diese Vorrichtung bietet dem Anwender jedoch noch zusätzlich die Möglichkeit, bei Temperaturen bis knapp 100 °C den Einfluss auf Festphasen bei kontrollierten Luftfeuchten unter Stickstoffinertgasatmosphäre zu untersuchen. Ohne beaufschlagte Luftfeuchte werden zusätzliche Beobachtungen bis 250 °C ermöglicht. Das Spektrum für weitere Messkampagnen lässt sich bei Variation der Gasatmosphären um einen weiteren Einflussparameter erweitern. Die vorhandene technische Vorrichtung bietet daher auch ein entsprechend großes analytisches Potenzial, um Stabilitäten weiterer relevanter Endlagersysteme oder von Einzelphasen, z. B. Lesukit und LDH-Verbindungen, unter sich ändernden Umgebungsbedingungen in situ eingehend zu untersuchen. Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten ergaben sich zudem Erkenntnisse und Ideen, die vorhandene Messtechnik und Methoden weiterzuentwickeln bzw. auszubauen, um damit die Qualität der Datensätze für Rietveldverfeinerung und Phasenquantifizierung zu steigern.

Offene Detailfragen ergeben sich hinsichtlich der Struktur des Lesukits, da diese im Rahmen dieser Arbeit nur modellmäßig beschrieben werden konnte. Die Strukturlösung für diese Verbindung steht also nach wie vor aus. Erreicht werden kann dies unter anderem mit komplementärer Analytik, wie z. B. mit NMR- oder Einkristallmethoden. Im Detail müssten

Anstrengungen unternommen bzw. Synthesewege gefunden werden, die zur Bildung von hinreichend groß dimensionierten Lesukitkristallen führen, um daran Einkristallstrukturuntersuchungen durchzuführen. Den deutlich kleineren Kristallen der Autoklavenexperimente widerfährt bei Elektronenbeugungsexperimenten eine irreversible Strahlschädigung. Diese Individuen sind somit für die Strukturaufklärung nur bedingt geeignet. Die Synthesebemühungen sollten auch auf Einphasigkeit ausgerichtet sein, um im Anschluss gezielte Sorptionsuntersuchungen mit weiteren endlagerrelevanten Isotopen durchzuführen. Thematisch zugehörig, sollte also auch der strukturelle Einbau dieser Isotope in Lesukit ergänzend untersucht werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Bildung von Mischkristallen. Da feste sekundäre Phasen aus der Lösung gefällt werden, ist es nicht auszuschließen, dass sich bei der gegebenen Elementvielfalt die Isotope in Abhängigkeit von ihrem geochemischen Charakter strukturell in Wirtsphasen einbauen.

Dies trifft erwiesenermaßen bereits auf LDH-Verbindungen zu. Die in dieser Arbeit diskutierten Betrachtungen hinsichtlich des Europiumeinbaus in die LDH-Struktur basieren auf den Beobachtungen von Diffraktogrammen massiv stapelfehlgeordneter, gering europiumhaltiger Synthesen und sich daran anschließender Simulationen und Rietveldverfeinerung solcher Diffraktogramme.

Um die Natur des strukturellen Einbaus kristallographisch detailliert zu charakterisieren und somit besser zu verstehen, sind zum einen weitere Synthesen mit höheren Europiumgehalten notwendig. Diese Ansätze müssen derart realisiert werden, dass die sich massiv auf die Realstruktur auswirkende Stapelfehlordnung auf ein Mindestmaß reduziert wird und, sofern realisierbar, hieraus für weiterführende Strukturuntersuchungen im Bezug auf Nah- und Fernordnung geeignete Syntheseprodukte zur Verfügung stehen.

Ergänzende Mikrosondenuntersuchungen zur Bestimmung eventuell vorhandener Europiumkonzentrationsgradienten in den Kristallindividuen stellen eine weitere Möglichkeit dar, um Elementverteilungen hochauflösend zu charakterisieren. Zur Bestimmung von Einbaugrenzen können zudem Synthesen mit erhöhten Europiumkonzentrationen auf den Weg gebracht werden. Diese Vorgehensweise kann auch noch auf andere endlagerrelevante Isotope ausgedehnt werden.

Weiterhin offen ist auch der Phasenbestand des amorphen Anteils der festen sekundären Phasen. In weiteren Arbeiten können beispielsweise durch geeignete analytische Methoden die bislang unaufgeklärten Eigenschaften dieses Anteils detaillierter untersucht werden. Hierbei könnte untersucht werden, ob sich mittels radiospektrometrischer Analyseverfahren

Ausblick

Uranverbindungen in den amorphen Anteilen nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ nachweisen lassen. Bei Kenntnis der mengenmäßigen Verteilung der Urankonzentration bzw. -aktivität auf die verschiedenen sekundären Phasen ist es somit möglich, Gefährdungsabschätzungen im Rahmen der Langzeitsicherheitsanalyse zu erstellen.

Zusammenfassung

Zur Beurteilung einer sicheren und nachhaltigen Endlagerung hochradioaktiver Abfälle – zu denen auch Brennelemente deutscher Forschungsreaktoren (FR-BE) gerechnet werden – in dafür geeigneten tiefeingeologischen Einrichtungen müssen diejenigen Prozesse verstanden werden, die im Falle eines möglichen Wassereinbruchs zur Alterierung der eingelagerten Abfälle und somit zur Bildung von Korrosionsprodukten, den sekundären Phasen, führen können. Diese können ihrerseits eine wirkungsvolle Migrationsbarriere für freigesetzte Radionuklide darstellen. Die Rückhaltung hängt auch vor allem dann von der Quantität der sekundären Phasen ab. Zur Gewinnung relevanter sekundärer Phasen wurden daher unbestrahlte FR-BE der Zusammensetzung UAl_x-Al einerseits in Gegenwart von magnesiumchloridreicher Salzlösung (Lauge 2, Salzlager) und andererseits in Gegenwart von Tonporenlösung (Mont Terri, Tongestein) korrodiert. Der unbestrahlte Brennelementtyp U_3Si_2-Al wurde im Rahmen dieser Arbeit nur mit Lauge 2 in Kontakt gebracht. Die Versuchsbedingungen für die Korrosion der FR-BE wurden denjenigen im Endlager dahingehend angepasst, dass zum einen die Temperatur bei konstant 90 °C lag und zum anderen darauf geachtet wurde, die Versuche unter anaeroben Bedingungen durchzuführen. Im Anschluss erfolgten als wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit die Identifizierung sowie die Quantifizierung der festen sekundären Phasen, die nach Abschluss der Korrosionsversuche aus Autoklaven mittels geeigneter vorgeschalteter Aufbereitungsschritte und Korngrößenfraktionierung gewonnen wurden. Als zentrale Methode wurde zur Charakterisierung die Röntgenpulverdiffraktometrie eingesetzt, die einerseits die phasenspezifische Identifizierung der Korrosionsprodukte ermöglicht und andererseits unter anderem durch Anwendung von Rietveldverfahren eine mengenmäßige Abschätzung der jeweils vorliegenden kristallinen Phasen sowie amorpher Anteile erlaubt. Als komplementäre Analytik wurde die Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt.

Die qualitative Phasenanalyse für die mit Isopropanol aufbereiteten sekundären Phasen zeigte, dass sich in den UAl_x-Al - und U_3Si_2-Al -Systemen in Gegenwart von Lauge 2 hinsichtlich des qualitativen Phasenbestands viele Gemeinsamkeiten beobachten ließen. So wurde Lesukit – ein Aluminiumchlorohydrat – erstmalig unter den gegebenen Versuchsbedingungen beobachtet. Weiter wurden verschiedene Schichtstrukturen des LDH-Typs (Layered Double Hydroxide), Eisenoxyhydroxide und evtl. -chloride, unkorrodierte Brennstoffreste sowie elementares Eisen identifiziert. Der qualitative Phasenbestand zeigt hierbei deutliche Abhängigkeiten von den jeweiligen Aufbereitungsschritten der sekundären Phasen, da in Wasser nicht mehr Lesukit, sondern Aluminiumhydroxide als kristalline sekundäre Phasen zu beobachten waren. Kristalline siliziumhaltige sekundäre Phasen sind lediglich in dem mit Wasser aufgearbeiteten System U_3Si_2-Al beobachtet worden.

Der qualitative Phasenbestand von $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Gegenwart von Tonporenlösung zeigt deutliche Unterschiede im Verhalten zum Lauge 2-System auf. Hierbei wurden lediglich Goethit, Gips, Bassanit und akzessorisch Hämatit beobachtet. Zudem konnten elementares Aluminium und UAl_4 als Brennstoffresiduen nachgewiesen werden. Die Aufarbeitung erfolgte hierbei ausschließlich mit Isopropanol. Hinsichtlich der Quantifizierung der Lauge 2-Systeme sind wiederum große Übereinstimmungen zu beobachten. Bei den mit Isopropanol aufgearbeiteten Korrosionsprodukten von $\text{UAl}_x\text{-Al}$ und $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ treten die kristallinen Phasen Lesukit und LDH-Verbindungen am häufigsten auf. Die amorphen Anteile ebenso wie elementares Eisen und unkorrodierte Brennstoffreste finden sich vor allem in der Grobfraction $> 63 \mu\text{m}$. Bei der Aufarbeitung mit Wasser konnten quantitativ deutlich weniger Feststoffe gewonnen werden. Mengenmäßig dominieren hierbei verschiedene Aluminiumhydroxidverbindungen. Deutliche quantitative Unterschiede zeigen sich im System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri-Lösung insofern, als die amorphen gegenüber den kristallinen Phasen die größten Anteile aufweisen. Bei der für die Phasenquantifizierung notwendigen Bestimmung der genauen Partikelgrößen zeigte sich für alle untersuchten Endlagersysteme, dass besonders die Kornfraktionen $> 2 \mu\text{m}$ stark agglomeriert vorliegen.

Die sekundären Phasen können einerseits durch in situ-Bildung und/oder andererseits vor dem Verschluss der Endlagerstollen und -schächte als eingebrachtes Verfüllmaterial eine Rückhaltung radioaktiver Isotope bewirken. Um diese Rückhaltungen mengenmäßig abzuschätzen, wurde der quantitative Einbau von Europium in die LDH-Struktur ergänzend untersucht. Hierbei wurden bis zu 20 Molprozent, bezogen auf die Aluminiumstoffmenge, in dieser Verbindung durch inaktives Europium als dreiwertiges Actinoidensimulat ersetzt. Die Motivation begründet sich damit, den Einfluss der Substitution durch Europium mittels XRD-Analytik zu untersuchen. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten zeigte hierbei deutlich, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Europium-Konzentration und der Zunahme der Gitterparameter besteht. Hiermit lässt sich die Kapazität des strukturellen Einbaus in eine LDH-Struktur endlagerrelevanter Isotope belegen und abschätzen.

Hinsichtlich der Beurteilung des Rückhaltepotenzials sekundärer Phasen wurde ergänzend die Sorption von ausgewählten positiven und negativen Ionen an Lesukit bzw. an Aluminiumchlorohydraten in Lauge 2 in Abhängigkeit von der Zeit mit Hilfe der LSC-Analytik untersucht. Im Ergebnis zeigte sich, dass $^{152}\text{Eu}^{3+}$ keinerlei nachweisbare Sorption erfährt. Zur Untersuchung der Rückhaltung anionischer Spezies wurde das Selenitanion $(^{75}\text{SeO}_3)^{2-}$ gewählt. Im Unterschied zu $^{152}\text{Eu}^{3+}$ konnte hier eine deutliche, wenn auch nicht vollständige Sorption beobachtet werden. Trotz des unterschiedlichen Sorptionsverhaltens konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie gezeigt werden, dass Lesukit und Aluminiumchlorohydrat keine strukturelle Veränderung erfahren. Zurückführbar ist dies auf die geringe Konzentration von radioaktiven Europium und Selenit.

Summary

For the assessment of a confident und sustainable final disposal of high level radioactive waste –fuel elements of german research reactors also account for such waste – in suitable, deep geological facilities, processes of the alteration of the disposed of waste and therefore the formation of the corrosion products, i. e. secondary phases must be well understood considering an accident scenario of a potential water inflow.

In order to obtain secondary phases non-irradiated research reactor fuel elements (FR-BE) consisting of UAl_x -Al were subjected to magnesium chloride rich brine (brine 2, salt repository) and to clay pore solution, respectively and furthermore of the type U_3Si_2 -Al were solely subjected to magnesium chloride rich brine. Considering environmental aspects of final repositories the test conditions of the corrosion experiments were adjusted in a way that the temperature was kept constant at 90 °C and a reducing anaerobic environment was ensured.

As major objective of this research secondary phases, obtained from the autoclave experiments after appropriate processing and grain size separation have been identified and quantified. Powder X-ray diffraction (PXRD) and the application of Rietveld refinement methods allowed the identification of the corrosion products and a quantitative assessment of crystalline and amorphous contents. Scanning and transmission electron microscopy were additionally applied as a complementary method for the characterisation of the secondary phases.

The qualitative phase analysis of the preprocessed secondary phases of the systems UAl_x -Al and U_3Si_2 -Al in brine 2 shows many similarities. Lesukite – an aluminium chloro hydrate – was observed for the first time considering the given experimental conditions. Further on different layered structures of the LDH type, iron oxyhydroxide and possibly iron chlorides, uncorroded residues of nuclear fuel and elementary iron were identified as well. Depending on preceding preparation procedures of the secondary phases the phase mixture resulted in different constituents. By preparation in water the stable phases obtained were aluminium hydroxides and not lesukite. Crystalline phases containing silicon were solely observed in the system U_3Si_2 -Al in brine 2 being prepared with water.

Contrary to these observations the system UAl_x -Al in Mont Terri solution (clay pore water) qualitatively exhibits distinct different phase contents. Goethite, gypsum, hemi hydrate (bassanite), and accessory hematite were the only crystalline phases observed. Additionally aluminium and UAl_4 as residues of nuclear fuel were also found.

Summary

Considering the quantification of the brine 2 systems many common observations could be made. With respect to the corrosion products of $\text{UAl}_x\text{-Al}$ und $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ prepared with isopropanol, lesukite and LDH compounds are the most abundant phases. The amorphous content, elemental iron and uncorroded residues of the nuclear fuel are mainly enriched in the coarse grain size fraction $> 63\ \mu\text{m}$. The water treatment of the secondary phases resulted in much less yield of solids. Quantitatively aluminium hydroxides exhibited the highest abundance.

Clear differences could be observed in the system $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Mont Terri solution in view of the fact that the amorphous phases show the highest content of the corrosion products.

The secondary phases could retain radioactive isotopes on the one hand by in situ formation and on the other hand by additionally being placed into stock as backfill, respectively. As special objective for assessing the potential of retention the amount of incorporation of europium into the crystal lattice of LDH compounds has also been investigated. Up to 20 mole percent considering the amount of aluminium were substituted by inactive europium acting as a trivalent simulant homologue for actinides. The refinement of the lattice parameters clearly indicated a linear relationship between the increase of the europium amount and the increase of the lattice parameters. The capacity of the incorporation of repository relevant isotopes in the crystal structure of LDH compounds could be shown and assessed.

With respect to the retention of radioactive isotopes in dependence of time the sorption of dedicated positive and negative charged ions on lesukite was also investigated by means of the LSC method. The results obtained showed that $^{152}\text{Eu}^{3+}$ did not show any sorption. Selenite ($^{75}\text{SeO}_3^{2-}$) was chosen as an anionic species for the investigation of the sorption properties and contrary to $^{152}\text{Eu}^{3+}$ a significant but not complete sorption could be observed. Despite the different sorption behaviour lesukite and aluminium chloro hydrate did not undergo any structural changes which have been investigated with powder x-ray diffraction. This observation is due to the minor concentration of radioactive europium and selenite.

Danksagung

Besonders großen Dank möchte ich Professor Reinhard Odoj, meinem Doktorvater, aussprechen, der sich sofort für die Betreuung meiner Arbeit bereiterklärt hat und bei dem ich immer eine offene Tür sowohl für wissenschaftliche als auch für andere wichtige Fragestellungen hatte.

Nicht weniger Dank schulde ich meinem zweiten „Doktorvater“, Professor Georg Roth, der mir ebenso seine Unterstützung sehr offen und bereitwillig von Beginn an angeboten hat. Dies galt insbesondere für die kristallographischen Aspekte meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gebührt auch Doktor Hildegard Curtius, die die direkte Betreuung meiner Dissertation vor Ort übernahm und mir freie Hand gab, um die zentralen Gerätschaften meiner Forschung aufzubauen und weiterzuentwickeln. Der Dank geht aber auch weit über die fachlichen Aspekte meiner Arbeit hinaus.

Professor Reinhard Odoj und Professor Dirk Bosbach möchte ich grundsätzlich dafür danken, dass ich diese Arbeit am Institut für Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6) habe durchführen und zu Ende bringen dürfen.

Großen Dank möchte ich auch Doktor Martina Klinkenberg aussprechen, deren Mit- und Zuarbeit hinsichtlich der REM-Analytik und Probenaufbereitung es mir innerhalb der Arbeitsgruppe erst ermöglichte, meine Aufgaben erfolgreich durchzuführen.

Bei Gabriele Kaiser und Zaina Paparigas bedanke ich mich sehr herzlich für die praktische Durchführung der Autoklavenexperimente, der LDH-Synthesen sowie für die Unterstützung bei den Sorptionsversuchen und für ein sehr kurzweiliges Arbeitsklima. Für Letzteres seien sich Sabrina Labs, Doktor Birte Hansen, Anna Schlebusch, Doktor Konstantin Rozov, Murat Güngör und Norman Lieck auch meiner Hochachtung gewiss.

Emil Müller, Herbert Lammerz, Werner Ullrich, Frank Mergner und Ralf König seien sich an dieser Stelle meines aufrichtigen Dankes sicher. Sie ermöglichten mir ebenfalls ein reibungsloses Arbeiten im Kontrollbereich.

Erik Harren, Stephan Schneider, Jan Marten Simons sowie den Doktoren Jörg Bergmann † und Kristian Ufer möchte ich ebenso großen Dank aussprechen, da deren Unterstützung es mir ermöglichte, den für meine Arbeit so wichtigen wie notwendigen Zugang zu leistungsfähigen Hard- und Softwareressourcen nutzbar zu machen.

Danksagung

Für die weitere interne sowie externe fachliche und sonstige Unterstützung und Motivation danke ich auch besonders Privatdozent Thomas Weirich, Professor Horst Joseph Pentinghaus, Doktor Eric Mauerhofer, Doktor Matthias Rossbach, Doktor Giuseppe Modolo, Doktor Heiner Brücher, Karin Nöldgen, Privatdozent Hartmut Schlenz, Marita Berge und Janine Buchwald, Janine Göbbels, Clemens Listner, Gerd Ritz sowie Erhard Zeiss, Karl Nicoll, Thomas Krings, Carole Guignard, Bender Willich sowie meinen Freunden.

Für das Gelingen einer solchen Arbeit bedarf es grundsätzlich auch eines guten Betriebsklimas. Hierfür möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts sehr herzlich bedanken.

Meinen größten Dank möchte ich an dieser Stelle meinen Eltern und meinem Bruder aussprechen.

Andreas Neumann

Mittwoch, 14. Dezember 2011

Literaturverzeichnis

- [ABD 97] A. Abdelouas, J. Crovisier, W. Lutze, B. Grambow, J. Dran, R. Müller (1997). Surface layers on a borosilicate nuclear waste glass corroded in MgCl_2 solution. *Journal of Nuclear Materials* 240 (2): 100-111.
- [ADA 02] T. Adams, D. Vinson, A. Duncan (2002). Characterization of corrosion products from static cell testing of Al-SNF forms. WSRC-MS-2002-00734, DOE - Department of Energy (US).
- [ALB 89] J. Albertsson, S. C. Abrahams, A. Kvik (1989). Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. *Acta Crystallographica B* 45 34-40.
- [ALE 08] C. G. Alecu (2008). Studies of electrochemical corrosion processes of UO_2 and mixed oxide fuels in aqueous solutions in the view of final storage of spent nuclear fuel. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation.
- [ALL 69] R. Allmann, H. P. Jepsen (1969). Die Struktur des Hydrotalkits. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* 544-551.
- [ALL 03] R. Allmann (2003). Röntgenpulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung. Berlin Springer.
- [ARA 96] A. V. Arakcheeva, D. Y. Pushcharovskii, R. K. Rastsvetaeva, D. Atencio, G. U. Lubman (1996). Crystal structure and comparative crystal chemistry of $\text{Al}_2\text{Mg}_4(\text{OH})_{12}\cdot\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the hydrotalcite-manasseite group. *KRISAJ* 41: 1024-1034.
- [BAL 01] P. Ballirano, A. Maras, S. Meloni, R. Caminiti (2001). The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. *European Journal of Mineralogy* 13 985-993.
- [BEL 96] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim (1996). A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry* 100 (20): 8527-8534.
- [BER 98] J. Bergmann, P. Friedel, R. Kleeberg (1998). BGMN – a new fundamental parameters based Rietveld program for laboratory X-ray sources, its use in quantitative analysis and structure investigations. *CPD Newsletter* (20): 5–8.
- [BER 00] J. Bergmann, R. Kleeberg, A. Haase, B. Breidenstein (2000). Advanced fundamental parameters model for improved profile analysis. *ECRS 5: Proceedings of the Fifth European Conference on Residual Stresses* 347-3: 303-308.
- [BER 05] http://www.mail-archive.com/rietveld_l@ill.fr/msg02744.html
- [BER 10] J. Bergmann, T. Taut (2010). Rietveld Analysis Program BGMN – Manual. Dresden.
- [BFS 10] Bundesamt für Strahlenschutz (2010). Abfallmengen/Prognosen.
- [BGR 07] BGR (2007). Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland. Hannover, Berlin
- [BOO 93a] A. S. Bookin, V. I. Cherkashin, V. A. Drits (1993). Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals; II, Determination of the polytypes of experimentally studied varieties. *Clays and Clay Minerals* 41 (5): 558-564.

- [BOO 93b] A. S. Bookin, V. A. Drits (1993). Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals: I Possible polytypes and their diffraction features. *Clays and Clay Minerals* 41 (5): 551-557.
- [BOS 09] D. Bosbach, B. Luckscheiter, B. Brendebach, M. A. Denecke, N. Finck (2009). High level nuclear waste glass corrosion in synthetic clay pore solution and retention of actinides in secondary phases. *Journal of Nuclear Materials* 385 (2): 456-460.
- [BRA 13] W. L. Bragg (1913). The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 17: 43–57.
- [BRA 08] T. Brasser, J. Droste, I. Müller-Lyda, J. Neles, M. Sailer, G. Schmidt, M. Steinhoff (2008). Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland, GRS 247.
- [BRI 45] G. W. Brindley (1945). The effect of grain or particle size on X-ray reflections from mixed powder and alloys considered in relation to the quantitative determination of crystalline substances by X-ray methods. *Phyl. Mag.* 36: 347-369.
- [BRÜ 03] H. Brücher, H. Curtius, J. Fachinger, G. Kaiser, L. Mazeina, K. Nau (2003). Untersuchungen zur Radionuklidfreisetzung und zum Korrosionsverhalten von bestrahltem Kernbrennstoff aus Forschungsreaktoren unter Endlagerbedingungen – Abschlussbericht 02E 9108. *Berichte des Forschungszentrums Jülich* 4104.
- [BRÜ 07] H. Brücher, H. Curtius (2007). Investigations to the behaviour of research reactor fuel elements in repository relevant aquatic phases, RRFM, Lyon.
- [CAS 05] W. H. Casey (2005). Large Aqueous Aluminum Hydroxide Molecules. *Chemical Reviews* 106 (1): 1-16.
- [CHA 97] B. C. Chakoumakos, C.-K. Loong, A. J. Schultz (1997). Low-Temperature Structure and Dynamics of Brucite. *The Journal of Physical Chemistry B* 1997 101 (46), 9458-9462
- [CHE 04] R. W. Cheary, A. A. Coelho, J. P. Cline (2004). Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 109 (1).
- [CHE 92] R. W. Cheary, A. A. Coelho (1992). A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography* 25 (2): 109-121.
- [CHO 81] Chopin, C., Goffe, B (1981). High-Pressure Synthesis and Properties of Magnesioearpholite, $\text{MgAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{OH})_4$ *Contrib. Mineral. Petrol.*, Volume 76, page 260
- [COE 03] A. A. Coelho (2003). Indexing of powder diffraction patterns by iterative use of singular value decomposition. *Journal of Applied Crystallography* 36: 86-95.
- [CON 95] V. Constantino, T. Pinnavaia (1995). Basic Properties of $\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. *Inorganic Chemistry* 34 (4): 883-892.
- [COO 98] T. Cooper, A. Pajunen (1998). Spent Nuclear Fuel Project: Recommended Reaction Rate Constants for Corrosion of N-Reactor Fuel. HNF-SD-SNF-TI-020 Rev. 2.

- [COS 98] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani (1998), New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials. *European Journal of Inorganic Chemistry* 1998 (10): 1439-1446.
- [CUR 11a] H. Curtius, G. Kaiser, E. Müller, D. Bosbach (2011). Radionuclide release from research reactor spent fuel. *Journal of Nuclear Materials* 416 (1-2): 211-215.
- [CUR 11b] Persönliche Mitteilung H. Curtius (2011).
- [CUR 10] H. Curtius, G. Kaiser, Z. Paparigas, B. Hansen, A. Neumann, M. Klinkenberg, E. Müller, H. Brücher, D. Bosbach (2010). Wechselwirkung mobilisierter Radionuklide mit sekundären Phasen in endlagerrelevanten Formationswässern. *Berichte des Forschungszentrums Jülich*.
- [CUR 09] H. Curtius, K. Ufer, K. Dardenne (2009). Preparation and characterization of Zr-IV-containing Mg-Al-Cl layered double hydroxide. *Radiochimica Acta* 97 (8): 423-428.
- [CUR 07] H. Curtius, K. Ufer (2007). Eu incorporation behavior of a Mg-Al-Cl layered double hydroxide. *Clays and Clay Minerals* 55 (4): 354-360.
- [CUR 06] H. Curtius, G. Kaiser, Z. Paparigas, K. Ufer, E. Müller, H. Brücher, R. Enge (2006). Untersuchungen zum Verhalten von Forschungsreaktor-Brennelementen (FR-BE) in den Wirtsgesteinsformationswässern möglicher Endlager – Abschlussbericht BMBF 02 E9803. *Berichte des Forschungszentrums Jülich* 4237.
- [DAM 02] G. Damm, R. Nabbi (2002). Status of HEU-LEU Conversion of FRJ-2. *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors*. Bariloche, Argentina.
- [DEM 09] R. Demichelis, M. Catti, R. Dovesi (2009). Structure and stability of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ polymorphs doyleite and nordstrandite: a quantum mechanical ab initio study with the CRYSTAL06 code. *Journal of Physical Chemistry, American Chemical Society* 113: 6785-6791.
- [DIE 77] W. Dienst, S. Nazaré, F. Thümmeler (1977). Irradiation behaviour of $\text{UAl}_x\text{-Al}$ dispersion fuels for thermal high flux reactors. *Journal of Nuclear Materials* 64 (1-2): 1-13.
- [EVA 06] D. G. Evans, R. C. T. Slade (2006). Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. *Struct. Bond.* 119: 1-87.
- [EWI 03] R. C. Ewing (2001). Corrosion of Spent Nuclear Fuel: The Long-Term Assessment.
- [FAC 98] J. Fachinger, H. Curtius, H. Brücher, S. Zschunke, K. Nau, G. Kaiser, I. Syuhada (1998). Untersuchungen zur Radionuklidfreisetzung durch Einwirkung konzentrierter Salzlaugen auf Alu-MTR-Brennelemente – Abschlussbericht BMBF 02E 8654.
- [FAL 06] U. Falke, Basic TEM ray diagram Generated July 12th 2006 using OO/The Gimp, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:TEM_ray_diag2.basic.de.png?uselang=de.
- [FEI 08] E. Fein, I. Müller-Lyda, A. Rübel (2008). Langzeitsicherheitsanalyse – Die Methodik zur Durchführung von Langzeitsicherheitsanalysen für geologische Endlager. *Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland*.

- [FER 09a] E. D. A. Ferriss, K. B. Helean, C. R. Bryan, P. V Brady, R. C. Ewing (2009). UO₂ corrosion in an iron waste package. *Journal of Nuclear Materials* 384 (2): 130-139.
- [FER 09b] E. D. A. Ferriss (2009). Corrosion of UO₂ and thermodynamic properties of solid solutions in the zircon group, University of Michigan. Dissertation.
- [FLÜ 39] S. Flügge (1939). Kann der Energieinhalt der Atomkerne technisch nutzbar gemacht werden? *Die Naturwissenschaften* 27 (23/24): 402-410.
- [FOR 88] R. S. Forsyth, L. O. Werme, J. Bruno (1988). Preliminary study of spent UO₂ fuel corrosion in the presence of bentonite. *Journal of Nuclear Materials* 160: 218-223.
- [FOR 02] J. A. Fortner, C. J. Mertz, M. M. Goldberg, S. Seifert (2002). Characteristics of aqueous colloids generated by corrosion of metallic uranium fuel. ANL/CMT/CP-106586, Argonne National Lab., US Department of Energy (US).
- [GAT 09] G. D. Gatta, P. Cappelletti, N. Rotiroti, C. Slebodnick, R. Rinaldi (2009). New insights into the crystal structure and crystal chemistry of the zeolite phillipsite, *American Mineralogist*, Volume 94, pages 190–199, 2009.
- [GEC 10] H. Geckeis, A. Türler (2010) Kernenergie: ein Auslaufmodell? *Aktuelle Wochenschau* 20, GdCh.
- [GEI 04] A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, T. Fanghänel (2004). Reduzierung der Radiotoxizität abgebrannter Kernbrennstoffe durch Abtrennung und Transmutation von Actiniden: Partitioning. *NACHRICHTEN - Forschungszentrum Karlsruhe* Jahrg. 36 2/2004: 97-102
- [GOL 00] M. M. Goldberg (2000). Corrosion testing of spent nuclear fuel performed at Argonne National Laboratory for repository acceptance. The Minerals, Metals & Materials Society, St. Louis.
- [GON 98] W. L. Gong, L. M. Wang, R. C. Ewing, E. Vernaz, J. K. Bates, W. L. Ebert (1998). Analytical electron microscopy study of surface layers formed on the French SON68 nuclear waste glass during vapor hydration at 200°C. *Journal of Nuclear Materials* 254 (2-3): 249-265.
- [GRE 11] C. R. Gregson, D. T. Goddard, M. J. Sarsfield, R. J. Taylor (2011): Combined electron microscopy and vibrational spectroscopy study of corroded Magnox sludge from a legacy spent nuclear fuel storage pond. *Journal of Nuclear Materials* 412 (1): 145-156
- [HAH 68] O. Hahn (1968). *Mein Leben – Vom Radiothor zur Uranspaltung. Eine wissenschaftliche Selbstbiographie.* München.
- [HAN 58] M. Hansen, K. Anderko (1958). *Constitution of Binary Alloys.* New York, McGraw-Hill.
- [HAN 09] B. Hansen, H. Curtius, R. Odoj (2009). Synthesis of a Mg-Cd-Al layered double hydroxide and sorption of selenium. *Clays and Clay Minerals* 57 (3): 330-337.
- [HAZ 91] J. L. Hazemann, J. F. Berar, A. Manceau (1991). Rietveld studies of the aluminium-iron substitution in synthetic goethite. *Materials Science Forum* 79: 821-826.
- [HIL 00] B. A. Hilton (2000). Review of oxidation rates of DOE spent nuclear fuel - Part I: Metallic fuel ANL-00/24, Argonne National Lab., US Department of Energy (US).
- [HÖL 97] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster (1997). K_{α1,2} and K_{β1,3} X-ray emission lines of the 3d transition metals. *Phys. Rev. A* 56 (6): 4554–4568.

- [HOW 96] J. Howell, S. Burke (1996). The corrosion of Al-clad spent nuclear fuel in wet storage basin. ANS Topilca Meeting on DOE spent nuclear fuel and fissile material management, Reno.
- [HOW 89] S. A. Howard, K. D. Preston (1989). Profile fitting of powder diffraction patterns. Modern powder diffraction. J. E. Post, D. L. Bish. Washington. 20.
- [IAE 03] IAEA (2003). Corrosion of Research Reactor Aluminium Clad Spent Fuel in Water. Technical Report Series 418, Wien.
- [IAE 06] IAEA (2006). Understanding and managing ageing of material in spent nuclear fuel storage facilities. Technical Report Series 443, Wien.
- [IAE 09] IAEA (2009). Corrosion of Research Reactor Aluminium Clad Spent Fuel in Water. IAEA-TECDOC 1637, Wien.
- [ICR 77] ICRP, Ed. (1977). Recommendations of the International Commission on Radiological Protection.
- [JÄR 93] M. Järvinen (1993). Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. Journal of Applied Crystallography 26 (4): 525-531.
- [JOH 62] G. Johansson (1962). The crystal structure of basic aluminum selenate. Arkiv för Kemi 20 (26): 305-319.
- [KAM 05a] M. D. Kaminski, N. M. Dimitrijevic, C. J. Mertz, M. M. Goldberg (2005). Colloids from the aqueous corrosion of uranium nuclear fuel. Journal of Nuclear Materials 347 (1-2): 77-87.
- [KAM 05b] M. D. Kaminski, M. M. Goldberg, C. J. Mertz (2005). Colloids from the aqueous corrosion of aluminium-based nuclear fuel. Journal of Nuclear Materials 347 (1-2): 88-93.
- [KAM 02] M. D. Kaminski, M. M. Goldberg (2002). Aqueous corrosion of aluminum-based nuclear fuel. Journal of Nuclear Materials 304 (2-3): 182-188.
- [KAM 03] M. D. Kaminski (2003). Aqueous Corrosion of Aluminum-Based Nuclear Fuel. ANL-CMT-03/1, Argonne National Laboratory, Department of Energy (US).
- [KHA 08] R. Khasanov, N. Nizamutdinov, N. Khasanova, A. Gubaïdullin, V. Vinokurov (2008). Low-temperature dehydration of gypsum single crystals. Crystallography Reports 53 (5): 806-811.
- [KIE 01] B. Kienzler, A. Loida (2001). Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten – Charakterisierung und Bewertung – Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6651.
- [KRI 94] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, Eds. (1994). Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode. Eine Einführung, Verlag Vieweg.
- [KLU 74] H. P. Klug, L. E. Alexander, Eds. (1974). X-ray Diffraction Procedures. New York, Wiley-Interscience.
- [KNI 10] C. T. Kniess, E. F. U. Carvahlo, M. Durazzo, H. G. Riella (2010). Quantitative determination of crystalline phases in the silicide fuel by the rietveld method, RRFM Transactions, Marrakesch.

- [KOH 67] R. Kohlhaas, P. Duenner, N. Schmitz-Pranghe (1967). Über die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter von Eisen, Kobalt und Nickel im Bereich hoher Temperaturen. *Zeitschrift für Angewandte Physik* 23: 245-249.
- [KOM 07] K. Komatsu, T. Kuribayashi, H. Kagi, Y. Kudoh (2007). Crystal structures of high-pressure phases in the alumina-water system: I single crystal X-ray diffraction and molecular dynamics simulation of zeta-Al(OH)₃. *Zeitschrift für Kristallographie* 222 (1-12).
- [KOV 07] I. Kovács (2007). Spontaneous and artificial structures of thin, Keggin-like polyoxometallate arrays on graphite. *Journal of Physics: Conference Series* 61 (1): 623.
- [LAG 89] G. Lager, T. Armbruster, F. Rotella, G. Rossmann (1989). OH substitution in garnets: X-ray and neutron diffraction, infrared, and geometric-modeling studies. *American Mineralogist* 74: 840-851.
- [LAM 98] P. Lam, R. L. Sindelar (1998). Corrosion of Aluminum-Uranium Alloys in Water Vapor at 200°C. WSRC-MS-98-00858, U. S. Department of Energy.
- [LAM 07] J. D. B. Lambert, K. K. Kadyrzhanov, Eds. (2007). Safety Related Issues of Spent Nuclear Fuel Storage. *Security through Science*, Springer.
- [LEC 95] A. Leclaire, M. M. Borel, J. Chardon, B. Raveau (1995). A mixed valent Keggin polyoxometallate involving molybdenum and tungsten. *Materials Research Bulletin* 30 (9): 1075-1080.
- [LEE 09] A. Leenaers, F. Joppen, S. Van den Berghe (2009). Microstructural analysis of MTR fuel plates damaged by a coolant flow blockage. *Journal of Nuclear Materials* 394 (1): 87-94.
- [LEE 08] A. Leenaers, E. Koonen, Y. Parthoens, P. Lemoine, S. Van den Berghe (2008). Post-irradiation examination of AlFeNi clad U₃Si₂ fuel plates irradiated under severe conditions. *Journal of Nuclear Materials* 375 (2): 243-251.
- [LIS 11] C. Listner (2011). Persönliche Mitteilung.
- [LUC 04] B. Luckscheiter, B. Kienzler, D. Bosbach (2004). Literaturstudie zum Korrosionsverhalten von HAW-Gläsern in Ton: Tongestein und Versatzmaterial. *Wissenschaftliche Berichte* 7068.
- [LUN 94] L. B. Lundberg, M. L. Croson (1994). Corrosion of spent advanced test reactor fuel. *Spent nuclear fuel meeting: challenges and initiatives*, Salt Lake City.
- [MAS 07] W. Massa (2007). *Kristallstrukturbestimmung*, 5. Aufl., Teubner Wiesbaden.
- [MAS 90] T. B. Massalski, Ed. (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*. Ohio, Materials Information Soc.
- [MAT 92] J. E. Matos, J. L. Snelgrove (1992). Selected thermal properties and uranium density relations for alloy, aluminide, oxide, and silicide fuels. *TECDOC 643*, Wien.
- [MAT 96] S. Matthes (1996). *Mineralogie*, 5. Auflage, Berlin Heidelberg New York, Springer.
- [MAT 03] S. V. Mattigod, R. D. Orr, R. J. Serne, D. E. McCready, V. L. LeGore, J. S. Young, K. E. Parker (2003). Radionuclide Incorporation in Secondary Crystalline Minerals Resulting from Chemical Weathering of Selected Waste Glasses. PNNL-14391.

- [MAZ 03a] L. Mazeina, H. Curtius, J. Fachinger, R. Odoj (2003). Characterisation of secondary products of uranium-aluminium material test reactor fuel element corrosion in repository-relevant brine. *Journal of Nuclear Materials* 323 (1): 1-7
- [MAZ 03b] L. Mazeina, H. Curtius, J. Fachinger (2003). Formation of hydrotalcite-like compounds during corrosion experiments on MTR-FE-Al cladding. *Clay Minerals* 38 (1): 35-40.
- [MAZ 03c] L. Mazeina (2003). Investigation of the corrosion behaviour of U-Al material test reactor fuel elements in repository-relevant solutions and characterisation of secondary phases formed. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen. Dissertation.
- [MES 07] C. E. Messick, J. L. Taylor (2007). United states foreign research reactor (FRR) spent nuclear fuel (SNF) acceptance program: 2007 update RRFM - International topical meeting on research reactor fuel management, Lyon.
- [MIY 77] S. Miyata, A. Okada (1977). Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties – The Systems Mg^{2+} - Al^{3+} - SO_4^{2-} and Mg^{2+} - Al^{3+} - CrO_4^{2-} . *Clays and Clay Minerals* 25: 14-18.
- [MUL 79] D. F. Mullica, W. O. Milligan, G. W. Beall (1979). Crystal structures of $Pr(OH)_3$, $Eu(OH)_3$ and $Tm(OH)_3$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 41: 525-532.
- [NPT 70] NPT (1970). Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons.
- [NRC 86] Nuclear Regulatory Commission (1986). Limiting the Use of Highly Enriched Uranium in Domestically Licensed Research and Test Reactors, Nuclear Regulatory Commission. 10 CFR Part 50.
- [ODO 10] R. Odoj (2010): Persönliche Mitteilung.
- [PAW 81] G. Pawley (1981). Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography* 14 (6): 357-361.
- [PEA 98] F. J. Pearson (1998). Opalinus Clay experimental water: A1 Type, Version 980318. PSI Internal report TM-44-98-07, Villigen.
- [PEN 08] H. J. Pentinghaus (2008). Persönliche Mitteilung: Die Bildung von „ $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$ “, Synthese von amorphem $UO_2 \cdot xH_2O$ und Beschreibung der Reaktionsabläufe zwischen AlU-Legierung und Lösung 2.
- [POP 04] V. Pophristic, V. S. K. Balagurusamy, M. L. Klein (2004). Structure and dynamics of the aluminum chlorohydrate polymer $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}Cl_7$. *Phys. Chem. Chem. Phys* (6): 919-923.
- [POS 91] J. E. Post, V. F. Buchwald (1991). Crystal structure refinement of akaganeite. *American Mineralogist* 76: 272-277.
- [QUI 07] J. Quinones, E. Iglesias, J. M. Cobo, A. Martinez Esparza, J. M. Gomez de Salazar (2007). Microstructural characterization of U coprecipitated phases formed in bentonitic-granitic ground water und anoxic conditions. *Materials Research Society Symposium*.
- [RAD 05] A.V. Radha, C. Shivakumara, P. Vishnu Kamath (2005). DIFFaX Simulations of stacking faults in layered double hydroxides (LDHs). *Clays and Clay Minerals* 53 (5): 520-527.

- [RAM 08] L. V. Ramanathan, R. E. Haddad, P. Adelfang, I. G. Ritchie (2008). Corrosion of spent aluminium-clad research reactor fuel – synergism in the role of storage basin water parameters. RRFM, Hamburg.
- [RAM 03] T. N. Ramesh, R. S. Jayashree, P. V. Kamath (2003). Disorder in layered hydroxides: DIFFaX simulation of the X-ray powder diffraction patterns of nickel hydroxide Clays and Clay Minerals 51 (5): 570-576.
- [REM 92] K. Remschnig, M. T. Le Bihan, H. Noel, P. Rogl (1992). Structural chemistry and magnetic behaviour of binary uranium silicides. Journal of Solid State Chemistry 97: 391-399.
- [REN 99] G. Renaudin, F. Kubel, J. P. Rivera, M. Francois (1999). Structural phase transition and high temperature phase structure of Friedels salt, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Cement and Concrete Research 29 (12): 1937-1942.
- [RIE 69] H. Rietveld (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography 2 (2): 65-71.
- [RIE 67] H. M. Rietveld (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. Acta Cryst. 22: 151-152.
- [RIU 84] J. Rius, R. Allmann (1984). The superstructure of the double layer mineral wermlandite $[\text{Mg}_7((\text{Al}_{0,57}\text{Fe}_{0,43})^{3+})(\text{OH})_{18}]^{2+} \cdot [(\text{Ca}_{0,6}\text{Mg}_{0,4})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{2-}$. Zeitschrift für Kristallographie 168 (1-4): 133-144.
- [RIV 01] Vicente Rives, Ed. (2001). Layered Double Hydroxides: Present and Future. New York, Nova Science Publishers.
- [ROU 02] I. Rousselot, C. Taviot-Guého, F. Leroux, P. Léone, P. Palvadeau, J.-P. Besse (2002). Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-Ray Powder Diffraction. Journal of Solid State Chemistry 167 (1): 137-144.
- [ROZ 02] G. Rozenberg, L. Dubrovinskii, M. Pasternak, O. Naaman, T. Le Bihan, R. Ahuja (2002). High-pressure structural studies of hematite Fe_2O_3 . Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter 65: 064112: 064111-064118.
- [SCH 95] M. Schramm, E. Usdowski (1995). Magnesit und Hydrotalkit im Norddeutschen Zechstein Erlanger Beitr. Petr. Min. Erlangen: 1-19.
- [SCH 08] G. Schwedt (2008). Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis, 2. vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim.
- [SEA 92] V. F. Sears (1992). Neutron scattering lengths and cross sections. Neutron News 3 (3): 26-27.
- [SHA 76] R. D. Shannon (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A32, 751-767.
- [SIL 08] F. B. Silbermann GmbH & Co. KG (2007). SimaFloc LS.
- [SIN 07] R. L. Sindelar, P. R. Vormelker, R. W. Deible, J. E. Thomas, Eds. (2007). Managing spent fuel in wet storage at the savannah river site. Safety Related Issues of Spent Nuclear Fuel Storage.
- [SOL 04] L. A. Solovyov (2004). Full-profile refinement by derivative difference minimization. Journal of Applied Crystallography 37: 743-749.

- [SOW 06] H. Sowa, H. Ahsbahs (2006). High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape. *Journal of Applied Crystallography* 39 (2): 169-175.
- [SPI 09] L. Spiess (2009). *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Wiesbaden, Vieweg + Teubner.
- [STU 07] T. Stumpf, H. Curtius, C. Walther, K. Dardenne, K. Ufer, T. Fanghänel: Incorporation of Eu(III) into Hydrotalcite: A TRLS and EXAFS Study. *Environmental Science & Technology* 41 (9): 3186-3191.
- [STR 49] M. E. Straumanis (1949). The precision determination of lattice constants by the powder and rotation crystal methods and applications. *Journal of Applied Physics* 20: 726-734.
- [SUN 06] Z. Sun, H. Zhao, H. Tong, R. Wang, F. Zhu (2006). Formation and structure of $(\text{Al}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24})\text{Cl}_{15}13(\text{H}_2\text{O})$. *Jiegon Huaxue* 25 (10): 1217-1227.
- [SUT 09] R. P. Sutanto (2009). *Das Verhalten der Urancarbide und -oxycarbide in endlagerrelevanten aquatischen Phasen*. Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen. Dissertation.
- [TAY 97] H. F. W. Taylor (1997). *Cement Chemistry*. London, Academic Press.
- [THO 04] G. S. Thomas, M. Rajamathi, P. V. Kamath (2004). DIFFaX Simulations of Polytypism and disorder in hydrotalcite. *Clays and Clay Minerals* 52 (6): 693-699.
- [TOU 04] O. Tougaït, H. Noël (2004). Stoichiometry of UAl_4 . *Intermetallics* 12 (2): 219-223.
- [TRE 91] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, M. W. Deem, Eds. (1991). A General Recursion Method for Calculating Diffracted Intensities from Crystals Containing Planar Faults. *Proc. R. Soc. Lond. A* 433 (1889): 499-520.
- [TRE 05] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, M. W. Deem (2005). *DIFFaX Manual V 1.812*.
- [TRO 07] F. Trolard, G. Bourrie, M. Abdelmoula, P. Refait, F. Feder (2007). Fougerite, a new mineral of the pyroaurite – iowaite group: description and crystal structure, *Clays and Clay Minerals* 55: 323-334.
- [UFE 08] K. Ufer, R. Kleeberg, J. Bergmann, H. Curtius, R. Dohrmann (2008). Refining real structure parameters of disordered layer structures within the Rietveld method. *Zeitschrift für Kristallographie*: 151-158.
- [VAN 10] W. Van Renterghem, A. Leenaers, S. Van den Berghe (2010). Transmission electron microscopy investigation of UAl_x based MTR fuel, Marrakesch.
- [VER 97] L. P. Vergasova, E. L. Stepanova, E. K. Serafimova, S. K. Filatov (1997). Lesukite $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – a new mineral from volcanic exhalation. *Zapiski Vserossiyskogo Mineralogicheskogo Obshchestva Proceedings of the Russian Mineralogical Society* 126: 104-110.
- [VET 75] C. Vettier, W. B. Yelon (1975). The structure of FeCl_2 at high pressures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 36 (5): 401-405.
- [WAD 07] J. Wade (2007). The U. S. Department of Energy / Idaho National Laboratory's Research Reactor Spent Nuclear Fuel Acceptance Program. RRFM, Lyon.
- [WIL 63] A. J. C. Wilson, Ed. (1963). *Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffraction*. New York, Gordon und Breach.

- [WIT 00] T. Witze, G. Raade (2000). Zincowoodwardite, a new mineral of the hydrotalcite group from Laurion, Greece. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* (10): 455-465.
- [WIT 97] T. Witzke (1997). A new aluminium chloride mineral from Oelsnitz near Zwickau, Saxony, Germany. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* (7): 301-308.
- [WRO 92] D. J. Wronkiewicz, J. K. Bates, T. J. Gerding, E. Veleckis, B. S. Tani (1992). Uranium release and secondary phase formation during unsaturated testing of UO₂ at 90°C. *Journal of Nuclear Materials* 190: 107-127.
- [YAN 10] W. Yang, Z. Qian, B. Lu, J. Zhang, S. Bi (2010). Density functional theory study and kinetic analysis of the formation mechanism of Al₃₀O₈(OH)₅6(H₂O)₂₆¹⁸⁺ (Al₃₀) in aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (4): 1220-1229.
- [YAN 06] H. Yang, R. Lu, R. T. Downs, G. Costin (2006). Goethite, [alpha]-FeO(OH), from single-crystal data. *Acta Crystallographica Section E* 62 (12): 250-252.
- [YOU 93] R. A. Young (1993). *The Rietveld method*. Oxford University Press.
- [ZHU 02] A. P. Zhukhlistov (2002). Crystal structure of lepidocrocite FeO(OH) from electron diffraction data. Wrocław.
- [ZIG 78] F. Zigan, W. Joswig, N. Burger (1978). Die Wasserstoffpositionen im Bayerit, Al(OH)₃. *Zeitschrift für Kristallographie* 148: 255-273.
- [ZIM 03] P. Zimmer (2003). *Bildung von Sekundärphasen bei der Korrosion von verglasten Nuklear-Abfällen*. Karlsruhe, Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH). Dissertation.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Hahn (links) und Fritz Straßmann im KWI 1959 [HAH 68]	9
Abb. 1.2:	Bis zum Jahr 2040 prognostiziertes Abfallaufkommen in Kubikmetern für wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle in Deutschland [BfS 10].....	10
Abb. 1.3:	Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs in Abhängigkeit von der Zeit nach der Entladung aus dem Reaktor [GEC 10].....	13
Abb. 1.4:	Mehrfachbarrieren-System für die Endlagerung von Abfällen in der Geologie [ODO 10].....	15
Abb. 3.1:	Binäres Phasensystem Uran-Aluminium nach [HAN 58].....	19
Abb. 3.2:	Schematischer Brennelementquerschnitt von FR-BE	19
Abb. 3.3:	Aufbau und Einsatz von FR-BE im Forschungsreaktor nach [DAM 02]	20
Abb. 3.4:	Phasensystem Uran-Silizium nach [MAS 90].....	21
Abb. 3.5:	Phasenbeziehung im System Uran-Aluminium-Silizium – Lage der Verbindung $U(Al,Si)_{4,6}$ [LEE 08].....	22
Abb. 3.6:	Idealisierte Darstellung der LDH-Schichtstruktur – 3:1-Typ.....	30
Abb. 4.1:	Glasautoklav schematisch	34
Abb. 4.2:	Versuchsaufbau zur Korrosion unbestrahlter FR-BE in Glasautoklaven.....	35
Abb. 4.3:	Atterbergzylinder mit trüben Feststoffsuspensionen.....	36
Abb. 5.1:	Beugung an den Gitterebenen eines Kristalls [MAS 07]	39
Abb. 5.2:	Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Pulverdiffraktometer [ALL 03]	40
Abb. 5.3:	Schematische Darstellung der Funktionsweise des eindimensionalen Liniendetektors [ALL 03]	42
Abb. 5.4:	Klimakammer (geschlossen), im D8-Pulverdiffraktometer eingebaut.....	43
Abb. 5.5:	Detailabbildungen der Klimakammer	44
Abb. 5.6:	Unter Argon gesetztes, mit sekundären Phasen befülltes Schlenkgefäß.....	45
Abb. 5.7:	Faltung verschiedener geräte- und probenspezifischer Funktionen zur Beschreibung des beobachtbaren Reflexprofils	50
Abb. 5.8:	Tube Tails der verwendeten Kupferröntgenröhre bei 40 mA und 40 kV	51
Abb. 5.9:	Funktionsweise und Strahlengang eines Rasterelektronenmikroskops.....	59
Abb. 5.10:	Funktionsweise und Strahlengang in einem Transmissions- elektronenmikroskop [FAL 06].....	61
Abb. 5.11:	Prinzip und apparativer Aufbau der LSC-Analytik [CUR 11b].....	62

Abbildungsverzeichnis

Abb. 6.1:	REM-Analytik von Lesukit	64
Abb. 6.2:	REM-Analytik des Kernbrennstoffs UAl_x-Al	64
Abb. 6.3:	REM-Analytik des Kernbrennstoffs U_3Si_2-Al	65
Abb. 6.4:	REM-Analytik tafeliger eisenhaltiger Aggregate.....	66
Abb. 6.5:	REM-Analytik von LDH-Verbindungen	67
Abb. 6.6:	REM-Analytik von Aluminiumhydroxid.....	67
Abb. 6.7:	REM-Analytik von Gips	68
Abb. 6.8:	Exemplarische Aufnahme zur der Bestimmung der Partikeldurchmesser mit der BA-Software EDAX Genesis	69
Abb. 6.9:	Massenausbeute an sekundären Phasen aus den Autoklavexperimenten.....	72
Abb. 6.10:	Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol	74
Abb. 6.11:	Vergleich zwischen Lesukit aus Kamchatka (blau) und dem Autoklavenexperiment (schwarz)	77
Abb. 6.12:	Elektronenbeugungsanalysen von Lesukit.....	78
Abb. 6.13:	3D-Überhöhung der rauschreduzierten HRTEM-Aufnahme der Abb. 6.12 d).....	79
Abb. 6.14:	Resultat der Indizierung der Lesukitreflexe (vgl. Abbildung 6.9)	80
Abb. 6.15:	Pawley-Fit von Lesukit aus der Feinfraktion	81
Abb. 6.16:	Diffraktogramm von Na-Sulfat-Keggin-Verbindungen [PEN 08].....	82
Abb. 6.17:	Kegginstrukturen.....	83
Abb. 6.18:	Rietveld-Plot des Systems UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol	85
Abb. 6.19:	Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol	87
Abb. 6.20:	Rietveld-Plot des Systems UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol.....	89
Abb. 6.21:	Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol	91
Abb. 6.22:	Vergleich Kornfraktion $> 63 \mu m$ für UAl_x-Al in Lauge 2 in Abhängigkeit von der Lagerzeit nach Beendigung der Autoklavenexperimente	93
Abb. 6.23:	Abhängigkeit des Phasenbestands von der aufaddierten Intensität.....	95
Abb. 6.24:	Rietveld-Plot des Systems UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol.....	96
Abb. 6.25:	Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System $UAl_x-Al/Lauge 2$ in Isopropanol.....	98
Abb. 6.26:	Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	101
Abb. 6.27:	Rietveld-Plot des Systems UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	102

Abbildungsverzeichnis

Abb. 6.28:	Solovyov-Plot des Systems UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	103
Abb. 6.29:	Phasen im System UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Wasser	105
Abb. 6.30:	Phasen im System UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser	107
Abb. 6.31:	Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System UAl_x-Al /Lauge 2 in Wasser	110
Abb. 6.32:	Phasen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol	112
Abb. 6.33:	Rietveld-Plot des Systems U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol	114
Abb. 6.34:	Phasen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol	116
Abb. 6.35:	Rietveld-Plot des Systems U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol	117
Abb. 6.36:	Phasen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol	119
Abb. 6.37:	Diffraktogramm eines unbestrahlten U_3Si_2 -Brennelements	121
Abb. 6.38:	Oxidation eisenhaltiger Phasen der Kornfraktion $> 63 \mu m$ im System U_3Si_2-Al in Lauge 2 innerhalb von vier Wochen	122
Abb. 6.39:	Rietveld-Plot des Systems U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol	124
Abb. 6.40:	Abhängigkeit des Phasenbestands von der aufaddierten Intensität	125
Abb. 6.41:	Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System U_3Si_2-Al /Lauge 2 in Isopropanol	127
Abb. 6.42:	Phasen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	129
Abb. 6.43:	Rietveld-Plot des Systems U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	130
Abb. 6.44:	Solovyov-Plot des Systems U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	131
Abb. 6.45:	Phasen im System U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Wasser	133
Abb. 6.46:	Phasen im System U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser	136
Abb. 6.47:	Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System U_3Si_2-Al /Lauge 2 in Wasser	139
Abb. 6.48:	Phasen im System UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol	141
Abb. 6.49:	Solovyov-Plot des Systems UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung, Isopropanol $< 2 \mu m$	143
Abb. 6.50:	Phasen im System UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung, Isopropanol $2 - 63 \mu m$...	144

Abbildungsverzeichnis

Abb. 6.51:	Solovyov-Plot des Systems UAl_x-Al – Mont Terri, Korngröße 2 – 63 μm , Isopropanol.....	146
Abb. 6.52:	Phasen im System UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße > 63 μm , Isopropanol.....	147
Abb. 6.53	Solovyov-Plot des Systems UAl_x-Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße > 63 μm , Isopropanol	149
Abb. 6.54:	Korngrößenabhängige Phasenverteilung im System UAl_x-Al /Mont Terri-Lösung in Isopropanol.....	150
Abb. 6.55:	Reste von Lesukit (rot) neben typischen Aluminiumhydroxidphasen (grün) ..	154
Abb. 6.56:	Diffraktogrammvergleich der Feinfraktion (< 2 μm) für UAl_x-Al (rot) – U_3Si_2-Al (schwarz) in Lauge 2 mit Isopropanol aufbereitet	157
Abb. 6.57:	Verschiebung des LDH-(hh0)-Reflexes (farbige Pfeile) in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration	162
Abb. 6.58:	Verschiebung des LDH-(00l)-Reflexes (farbige Pfeile) in Abhängigkeit von der Eu-Konzentration	163
Abb. 6.59:	Prinzipdarstellung der Umstellung der Stapelvektoren (blaue und weiße Pfeile) des 3R-Typs (rotes Parallelogramm) auf den 2H-Typ (gelbes Parallelogramm)	164
Abb. 6.60:	DIFFaX-Simulation unter Berücksichtigung der Sauerstoffkoordination von Eu(III) in AFm/LDH-Phasen	165
Abb. 6.61:	Rietveld-Plot des Eu-LDH mit 20 Molprozent Aluminiumersatz durch Europium.....	167
Abb. 6.62:	Zunahme der a- und c-Gitterparameter sowie der Oktaederweiterung in Abhängigkeit vom Eu-Gehalt.....	169
Abb. 6.63:	Abhängigkeit des Zwischenschichtwassers und der Röntgendichte vom Eu-Gehalt	170
Abb. 6.64:	Vergleich von Lesukit (schwarz) und SimaFloc LS (rot)	174
Abb. 6.65:	Stabilität von SimaFloc LS nach verschiedenen Standzeiten in Lauge 2	176
Abb. 6.66:	Vergleich von Lesukit vor und nach der Aktivitätsbeaufschlagung mit ^{152}Eu	178
Abb. 6.67:	Vergleich zwischen älterer (schwarz) und aktueller (blau) Lesukit-Charge	180
Abb. 6.68:	Vergleich von Lesukit vor und nach der Aktivitätsbeaufschlagung mit Selenit.....	181
Abb. 6.69:	pH-Wert der Versuchsansätze zum Sorptionsverhalten an Lesukit	182

Abbildungsverzeichnis

Abb. 6.70:	Vergleich Sorptionsverhalten von $^{152}\text{Eu}^{3+}$ und $^{75}\text{SeO}_3^{2-}$ an Lesukit	184
Abb. 6.71:	Struktur von $\text{Na}(\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SeO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [JOH 62]	185

Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1:	Magnesiumchloridreiche Lauge 2 nach [FAC 98, KIE 01]	33
Tab. 4.2:	Mont Terri-Tonporenlösung nach [PEA 99]	33
Tab. 4.3:	Charakteristische Kenngrößen der FR-BE-Plättchen	34
Tab. 5.1:	Globale und lokale Parameter der Rietveldmethode	47
Tab. 5.2:	Geometrieabhängige gerätespezifische Kenngrößen der Gerätefunktion	49
Tab. 6.1:	Partikeldurchmesser der mit Zinkit versetzten Kornfraktionen	70
Tab. 6.2:	Massenausbeute der sekundären Phasen	71
Tab. 6.3:	Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol	76
Tab. 6.4:	Atompositionen für das Lesukitmodell	84
Tab. 6.5:	Vergleich der Gitterparameter und Dichte von Lesukit mit Literaturwerten	86
Tab. 6.6:	Quantifizierung des Systems UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol	86
Tab. 6.7:	Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol	88
Tab. 6.8:	Quantifizierung des Systems UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol	90
Tab. 6.9:	Phasen im System UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol	92
Tab. 6.10:	Quantifizierung des Systems UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol	97
Tab. 6.11:	Anteil der Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System UAl_x-Al in Lauge 2 mit Isopropanolaufbereitung	99
Tab. 6.12:	Verteilung des Eisens in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe in den sek. Phasen	100
Tab. 6.13:	Phasen im System UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	101
Tab. 6.14:	Vergleich der Quantifizierung nach Rietveld und Solovyov für das System UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	104
Tab. 6.15:	Phasen im System UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Wasser	106
Tab. 6.16:	Quantifizierung nach Solovyov für das System UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Wasser	106
Tab. 6.17:	Phasen im System UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser	108
Tab. 6.18:	Quantifizierung nach Solovyov für das System UAl_x-Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser	108

Tabellenverzeichnis

Tab. 6.19:	Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System UAl_x-Al in Lauge 2 mit Wasseraufbereitung.....	111
Tab. 6.20:	Verteilung des Eisens in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe in den sek. Phasen.....	111
Tab. 6.21:	Phasen im System U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol	113
Tab. 6.22:	Quantifizierung des Systems U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Isopropanol.....	115
Tab. 6.23:	Phasen im System U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol...	116
Tab. 6.24:	Quantifizierung des Systems U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Isopropanol.....	118
Tab. 6.25:	Phasen im unbestrahlten Kernbrennstoff U_3Si_2-Al	121
Tab. 6.26:	Phasen im System U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol	123
Tab. 6.27:	Quantifizierung des Systems U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol.....	126
Tab. 6.28:	Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2 mit Isopropanolaufbereitung	128
Tab. 6.29:	Verteilung des Eisens in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe in den sek. Phasen.....	128
Tab. 6.30:	Phasen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser	130
Tab. 6.31:	Vergleich der Quantifizierung nach Rietveld und Solovyov für das System U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $< 2 \mu m$, Wasser.....	132
Tab. 6.32:	Phasen im System U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Wasser.....	134
Tab. 6.33:	Quantifizierung nach Solovyov für das System U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $2 - 63 \mu m$, Wasser	135
Tab. 6.34:	Phasen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser	137
Tab. 6.35:	Quantifizierung nach Solovyov für das System U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Wasser	138
Tab. 6.36:	Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System U_3Si_2-Al in Lauge 2 mit Wasseraufbereitung.....	140
Tab. 6.37:	Verteilung des Eisens in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe in den sek. Phasen.....	140

Tabellenverzeichnis

Tab. 6.38:	Phasen im System UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Isopropanol.....	142
Tab. 6.39:	Quantifizierung des Systems UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $< 2 \mu\text{m}$, Isopropanol	143
Tab. 6.40:	Phasen im System UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $2 - 63 \mu\text{m}$, Isopropanol.....	145
Tab. 6.41:	Quantifizierung des Systems UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $2 - 63 \mu\text{m}$, Isopropanol	146
Tab. 6.42:	Phasen im System UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol.....	148
Tab. 6.43:	Quantifizierung des Systems UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol	149
Tab. 6.44:	Leitelemente in sekundären Phasen bezogen auf die ursprünglich für die Korrosionsversuche vorgelegten Massen im System UAl_x -Al in Mont Terri-Lösung mit Isopropanolaufbereitung	151
Tab. 6.45:	Beobachtete sekundäre Phasen in Abhängigkeit von Brennstoff, Kornfraktion, Aufbereitungsmedium und Formationswasser	153
Tab. 6.46:	Amorphe Anteile und Schichtübergangswahrscheinlichkeiten der europiumhaltigen LDH-Synthesen.....	168
Tab. 6.47:	Phasenzusammensetzung der Eu-LDH-Syntheseprodukte in Abhängigkeit von dem Eu-Substitutionsgrad	171
Tab. 6.48:	^{152}Eu -Sorption an SimaFloc LS in Abhängigkeit von der Standzeit.....	176
Tab. 6.49:	Resultate der Sorptionsuntersuchungen von ^{152}Eu an Lesukit	179
Tab. 6.50:	Resultate der Sorptionsuntersuchungen von ^{75}Se an Lesukit.....	182

Anhang A Europiumeinbau – Originaldiffraktogramme und Rietveld-Plots

Aufführung der Originaldiffraktogramme, Rietveld-Plots bezüglich des Europiumeinbaus in LDH-Verbindungen sowie der Übersichtstabellen für Europiumbesetzungsdichten und Phasenanteile in Abhängigkeit von Partikeldurchmessern.

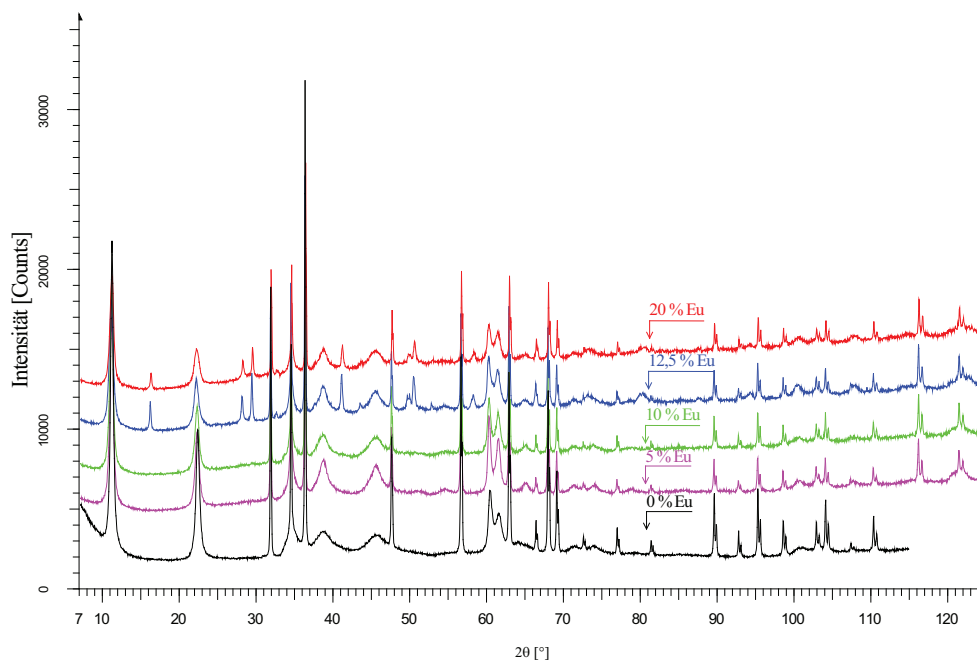


Abb. A1: Diffraktogramme* für manuelle Bestimmung der 00l und hh0-Reflexe und Rietveldrechnungen.

*Diese und alle in den kommenden Anhängen aufgeführten Abbildungen von XRD-Messungen zeigen aus Gründen der besseren Unterscheidbarkeit mittels Intensitätsaddition übereinander geplottete Diffraktogramme.

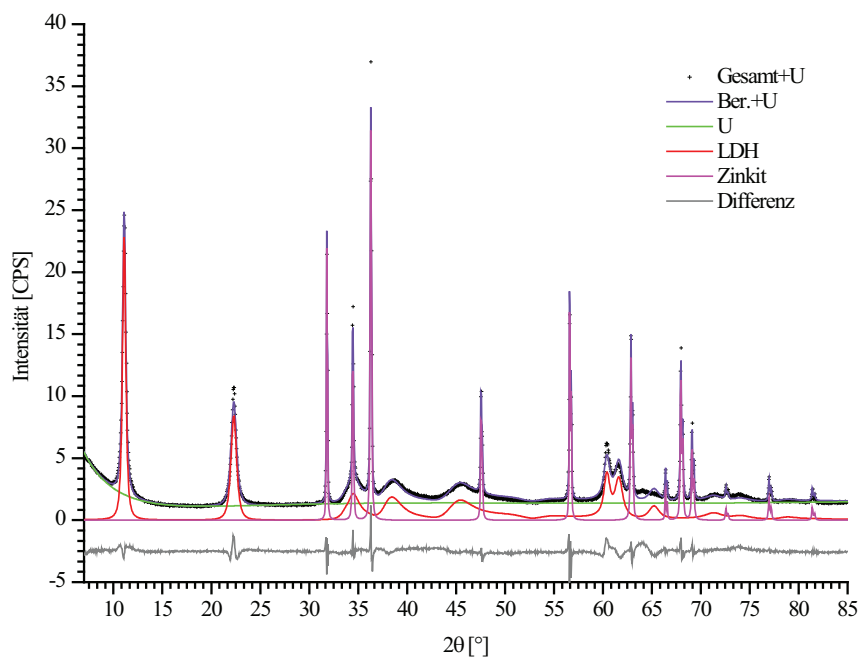


Abb. A2: Rietveld-Plot für 0 Molprozent Eu-Ersatz

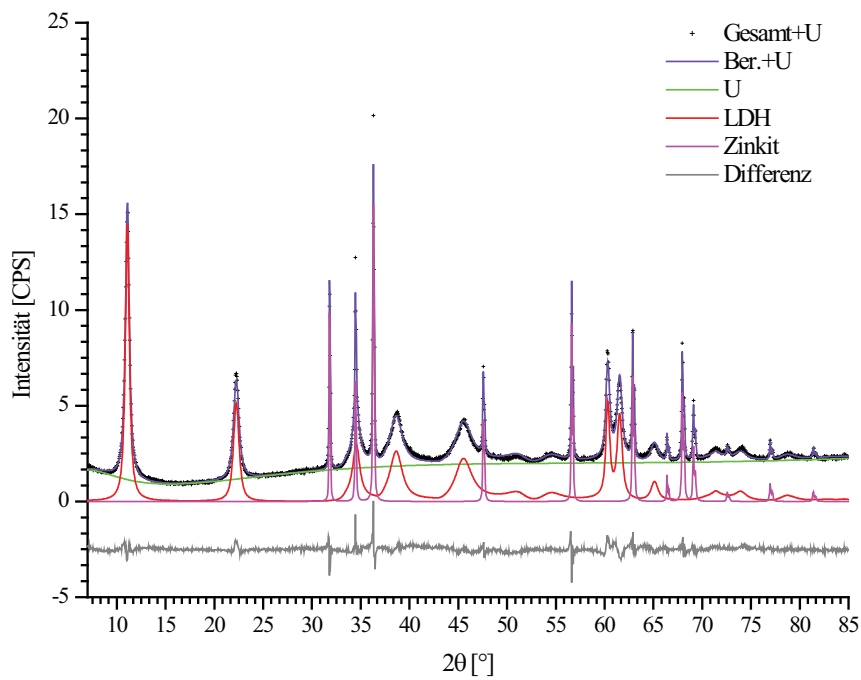


Abb. A3: Rietveld-Plot für 5 Molprozent Eu-Ersatz

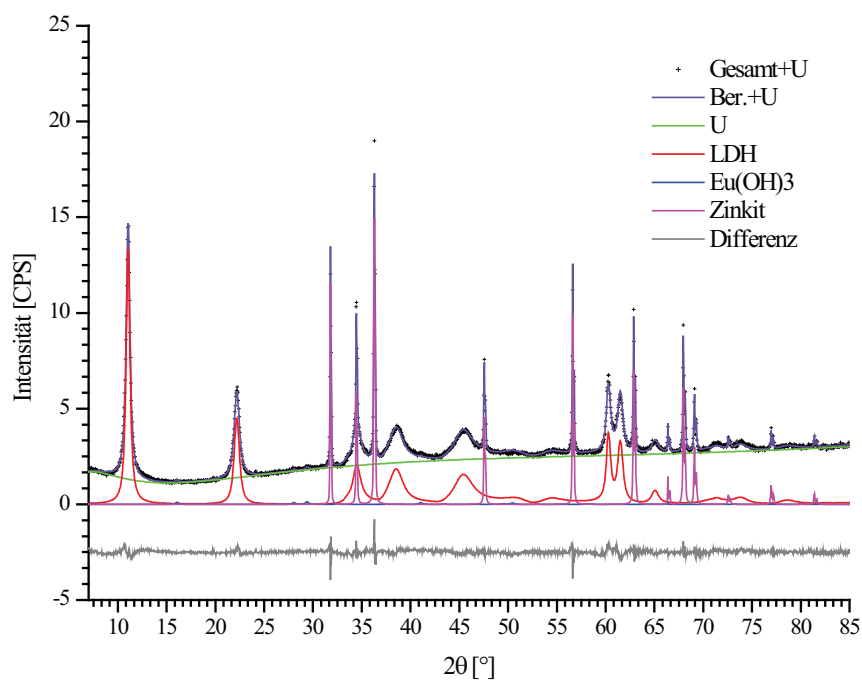


Abb. A4: Rietveld-Plot für 10 Molprozent Eu-Ersatz

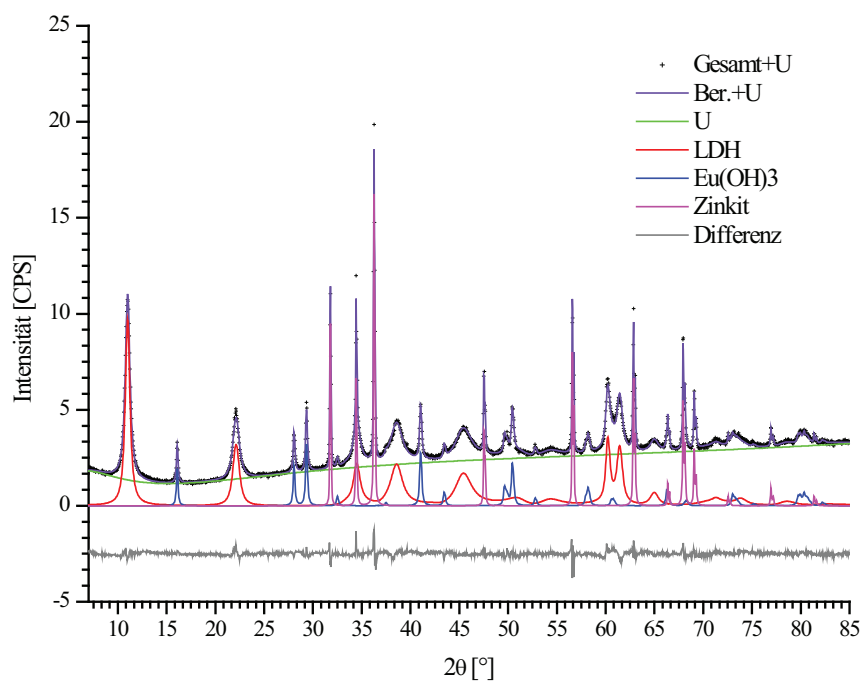


Abb. A5: Rietveld-Plot für 12,5 Molprozent Eu-Ersatz

Anhang

Tab. A1: Übersicht über die berechnete Europiumsubstitution bei vollständiger Freigabe der Parameter für die Bestimmung der Europiumbesetzungsdichten auf die Aluminiumposition

Parameter Eu-Besetzungsdichte in LDH				
Sollwert	Istwert (berechnet) [Mol-%]	Fehler [Mol-%]	Eu(OH) ₃ - Gehalt [%]	Amorphe Anteile [%]
5,00	17,80	0,28	---	---
10,00	20,84	0,45	0,42	22,30
12,50	25,72	0,36	4,78	22,40
20,00	20,8	1,10	4,56	25,90

Tab. A2: Übersicht über den quantitativen Phasenbestand bei einer angenommenen Partikelgröße von 0,5 µm

Eu- Substitution von Al [Mol-%]	Zinkit Einwaage [%]	Zinkit berechnet [%]	Fehler [%]	LDH [%]	Fehler [%]	Eu(OH) ₃ [%]	Fehler [%]	Amorphe Anteile [%]	Fehler [%]
5,00	9,34	9,26	0,16	91,30	0,17	---	---	8,70	1,70
10,00	9,44	9,26	0,12	82,23	0,14	0,303	0,05	17,40	1,20
12,50	10,13	9,92	0,12	79,17	0,19	3,53	0,07	17,30	1,20
20,00	10,62	10,25	0,25	71,09	0,36	3,21	0,10	25,70	2,10

Tab. A3: Übersicht über den quantitativen Phasenbestand bei einer angenommenen Partikelgröße von 5 µm

Eu- Substitution von Al [Mol-%]	Zinkit Einwaage [%]	Zinkit berechnet [%]	Fehler [%]	LDH [%]	Fehler [%]	Eu(OH) ₃ [%]	Fehler [%]	Amorphe Anteile [%]	Fehler [%]
5,00	9,34	9,19	0,15	85,60	0,17	---	---	14,40	1,60
10,00	9,44	9,20	0,12	77,71	0,16	0,49	0,01	21,80	1,10
12,50	10,13	9,90	0,12	75,05	0,21	5,75	0,12	19,20	1,10
20,00	10,62	10,23	0,29	68,08	0,47	5,22	0,18	26,70	2,30

Anhang B Solovyov-Diagramme

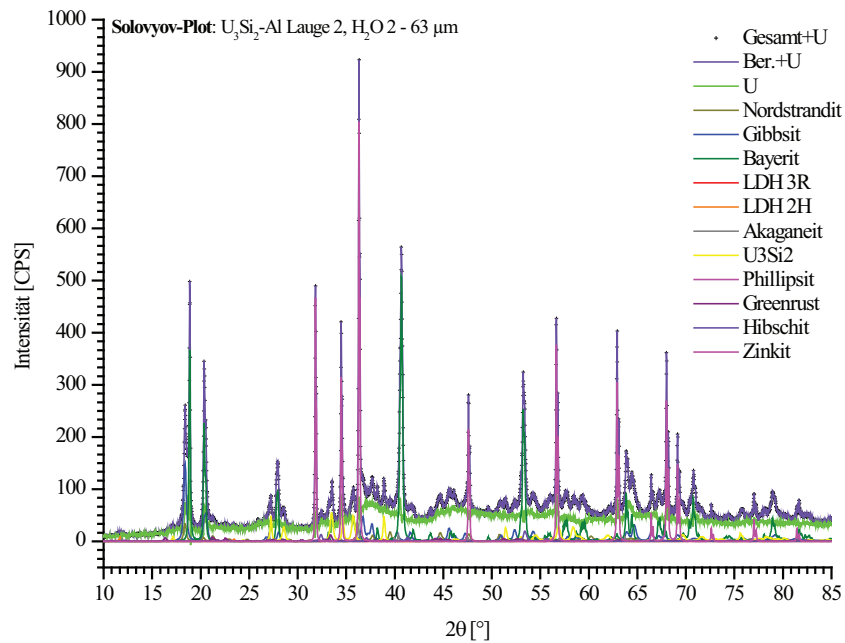


Abb. B1: Solovyov-Plot von U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Wasser

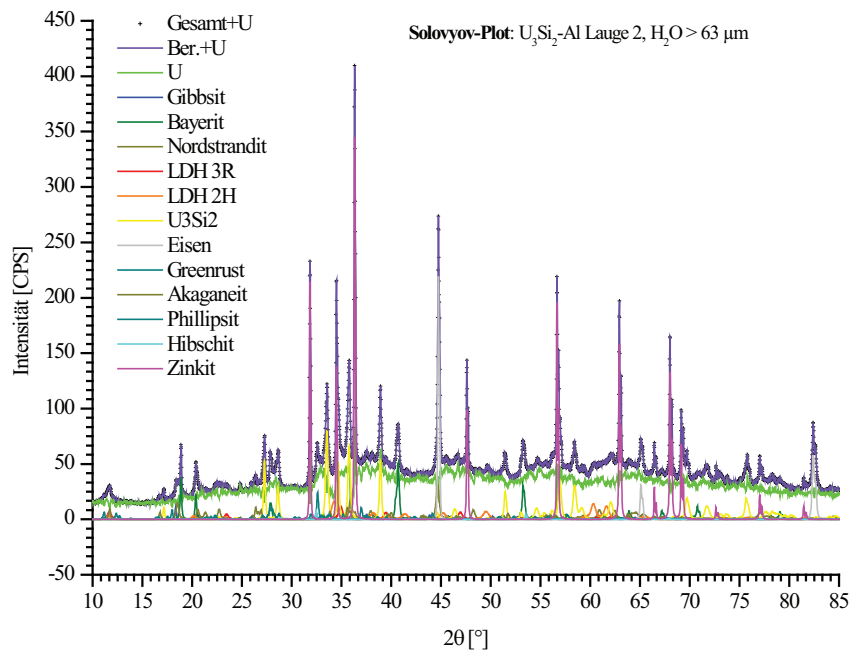


Abb. B2: Solovyov-Plot von U_3Si_2 -Al in Lauge 2, Korngröße > 63 μm , Wasser

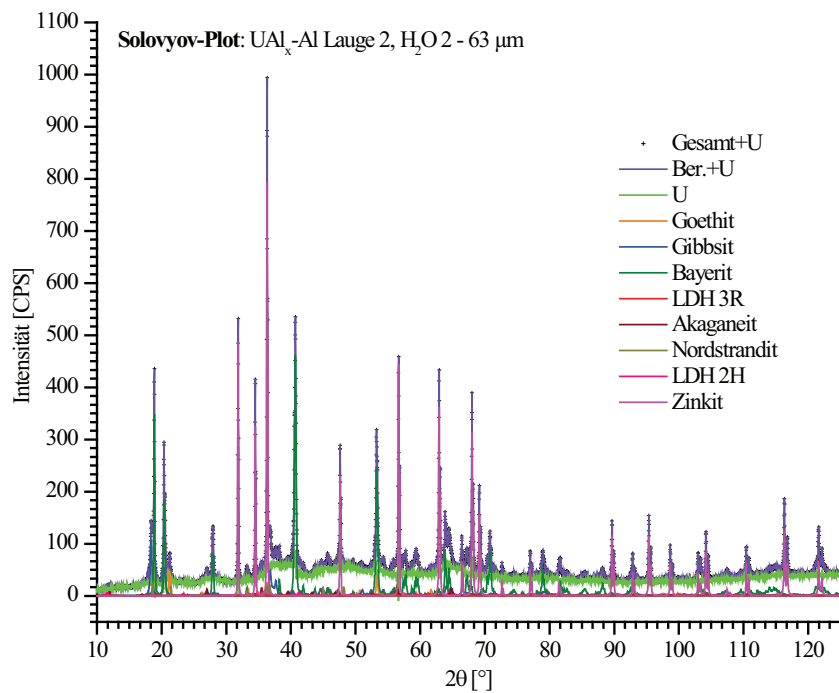


Abb. B3: Soloviyov-Plot von UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße 2 – 63 μm , Wasser

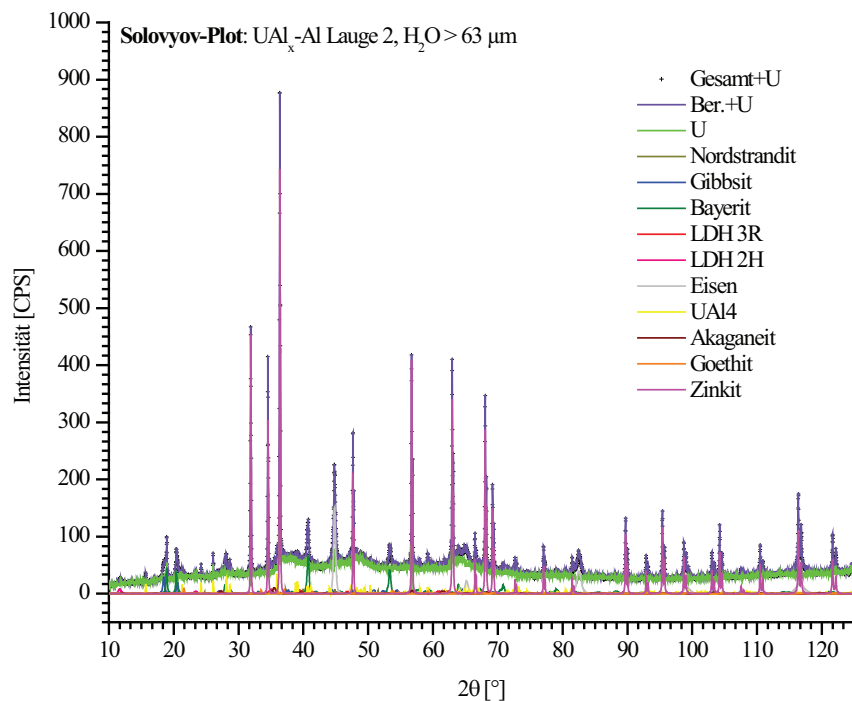


Abb. B4: Soloviyov-Plot von UAl_x -Al in Lauge 2, Korngröße > 63 μm , Wasser

Anhang C Autoklavenversuche – Originaldiffraktogramme und Rietveld-Plots

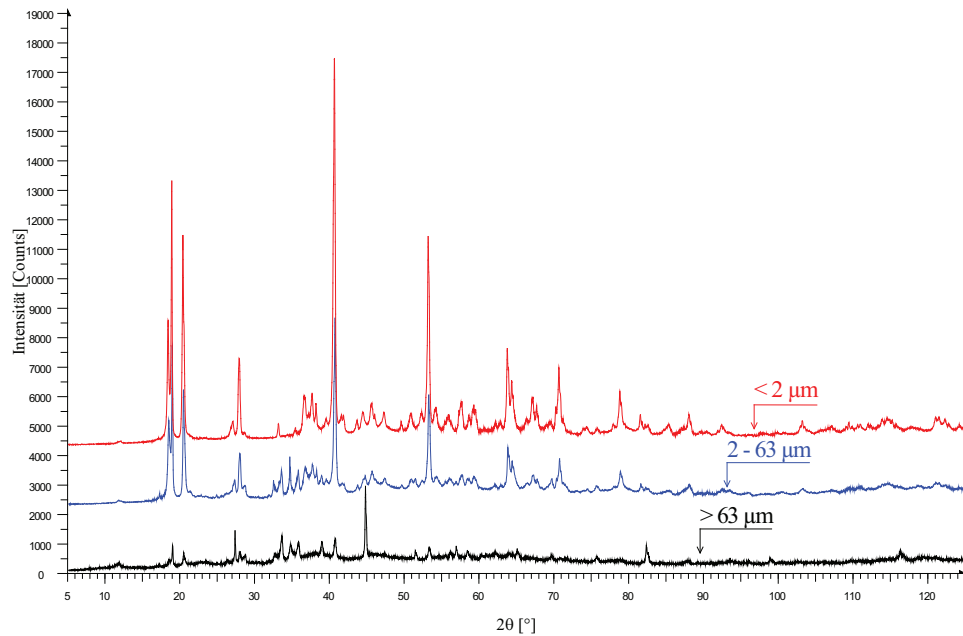


Abb. C1: $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ – Lauge 2, Wasser-Aufarbeitung, Ansatz: A8_2008

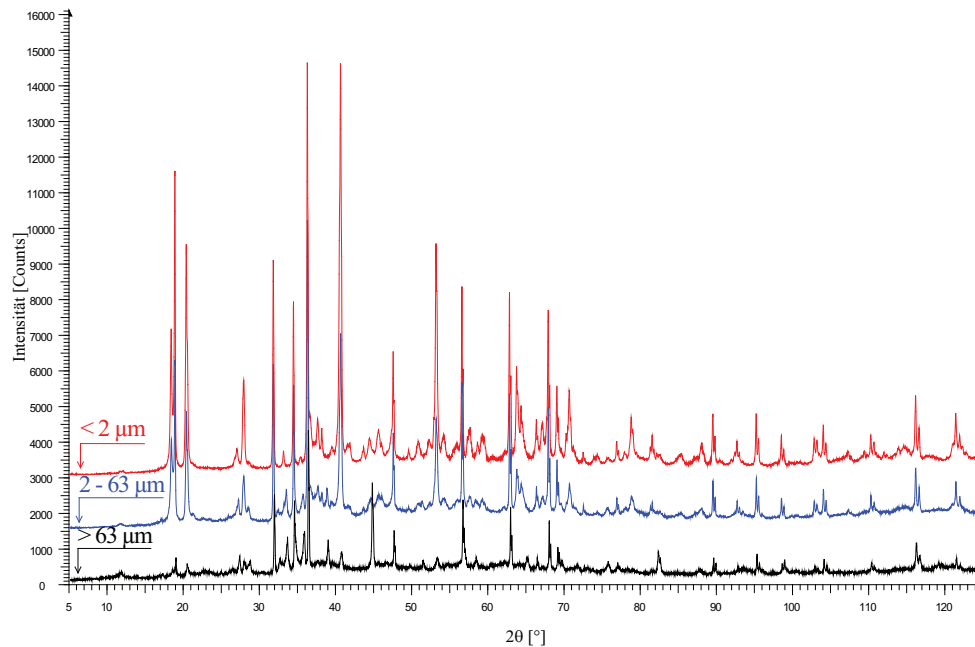


Abb. C2: $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ – Lauge 2, Wasser-Aufarbeitung, Ansatz: A8_2008 mit ZnO-Standard

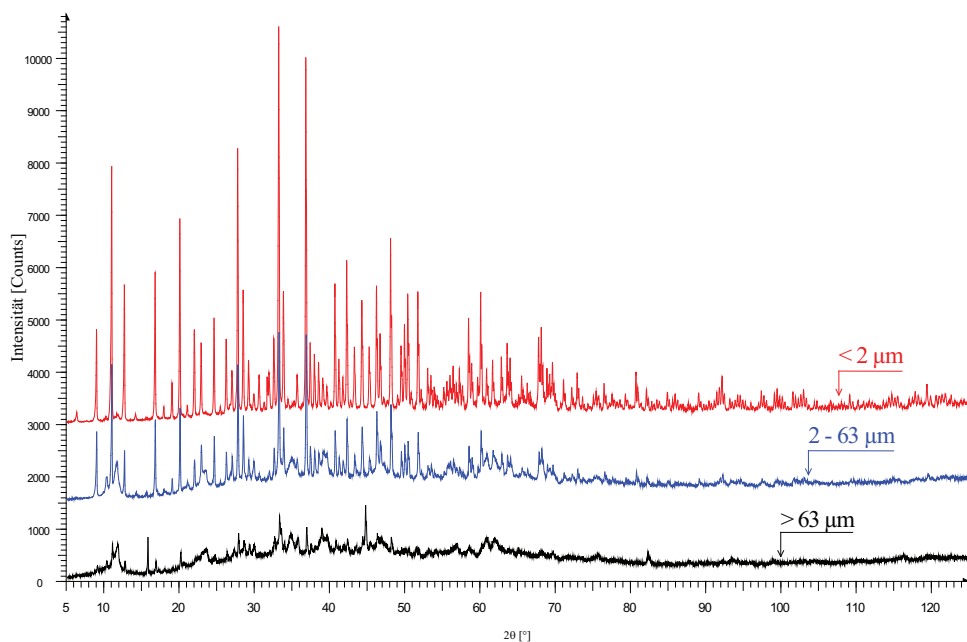


Abb. C3: $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ – Lauge 2, Isopropanol-Aufarbeitung, Ansatz: A8_2008

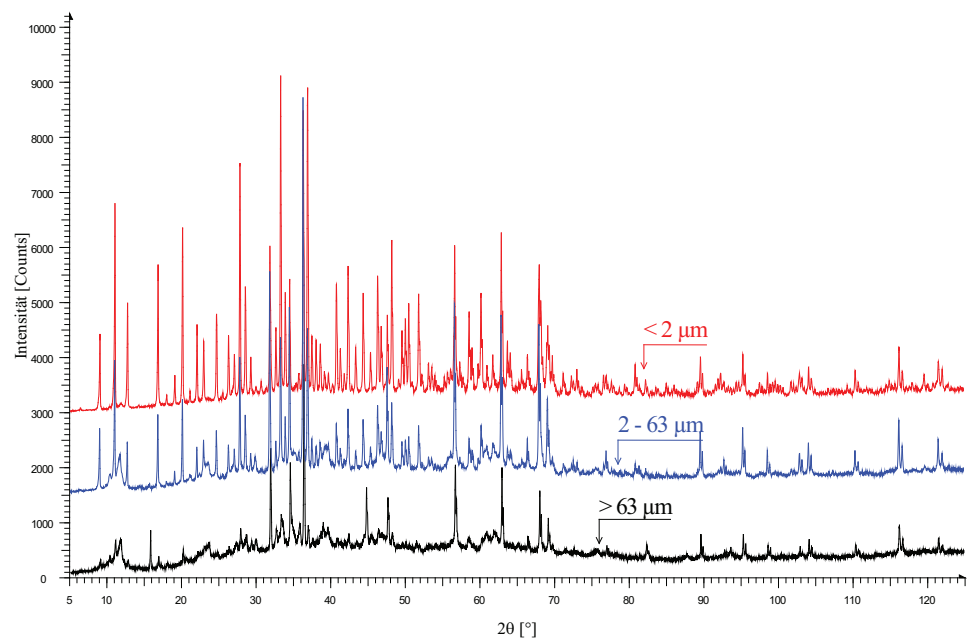


Abb. C4: $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ – Lauge 2, Isopropanol-Aufarbeitung, Ansatz: A8_2008 mit ZnO-Standard

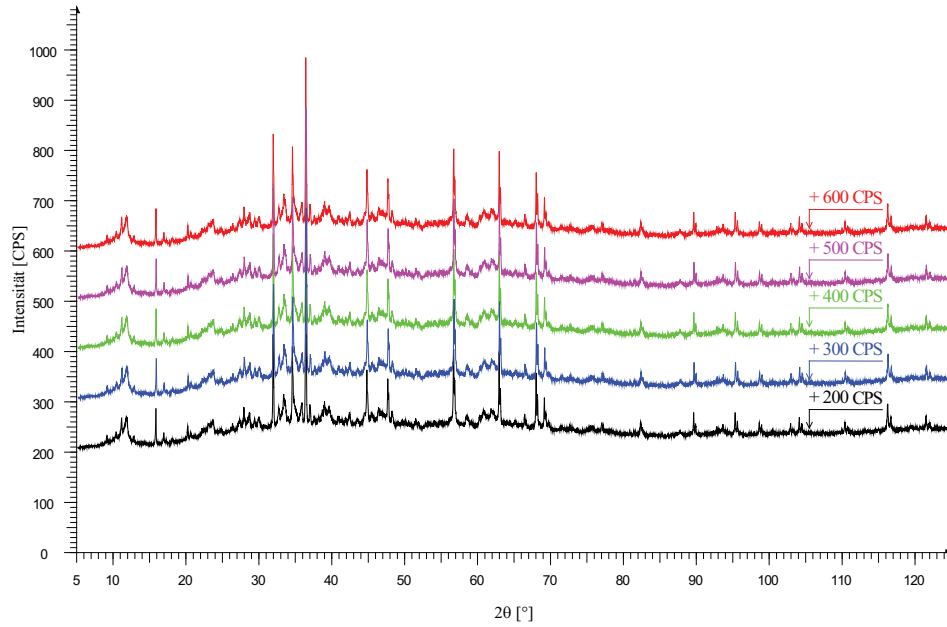


Abb. C5: U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol, mit Intensitätsaddition von 200 bis 600 CPS

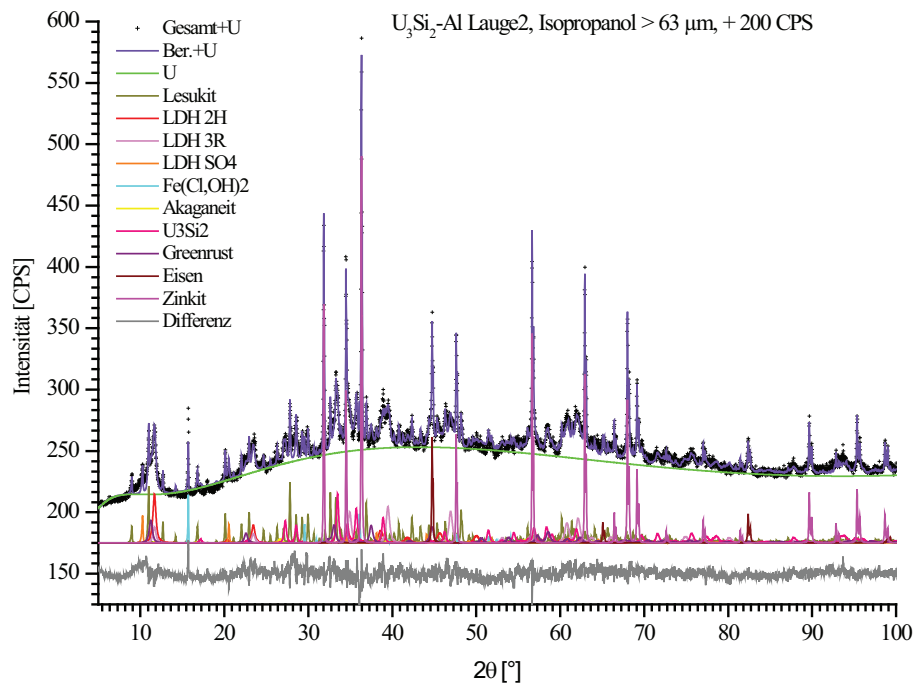


Abb. C6: U_3Si_2-Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol, Rietveld-Plot mit 200 CPS

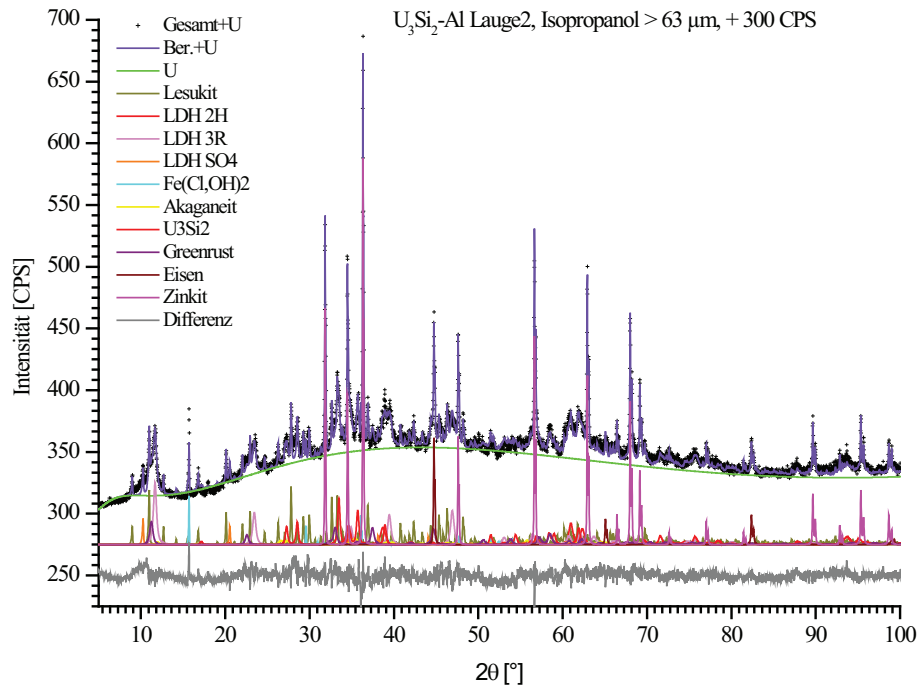


Abb. C7: U_3Si_2 -Al – Lauge 2, Korngröße > 63 µm, Isopropanol, Rietveld-Plot mit 300 CPS

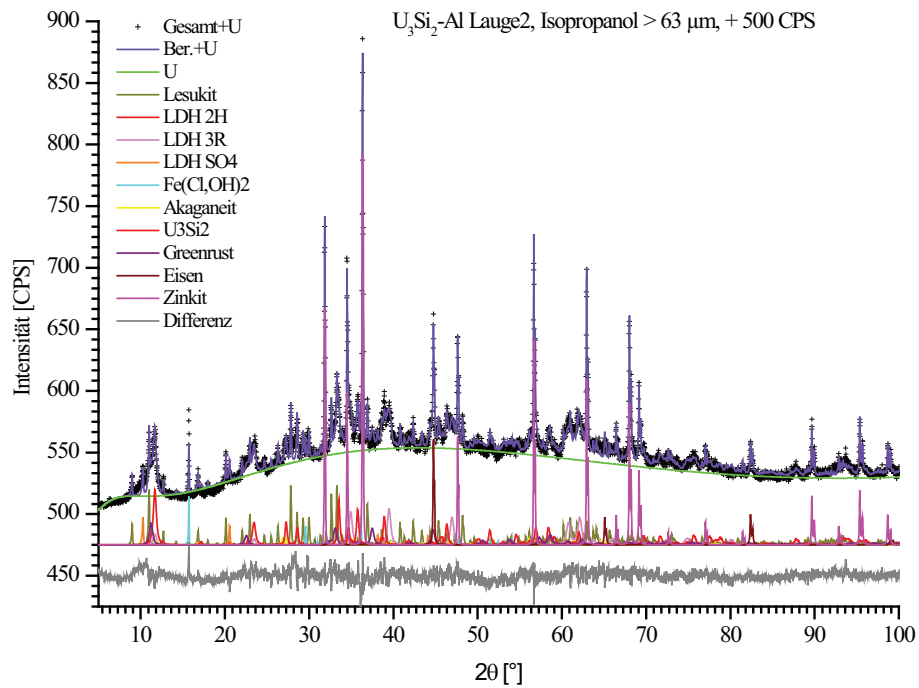


Abb. C8: U_3Si_2 -Al – Lauge 2, Korngröße > 63 µm, Isopropanol, Rietveld-Plot mit 500 CPS

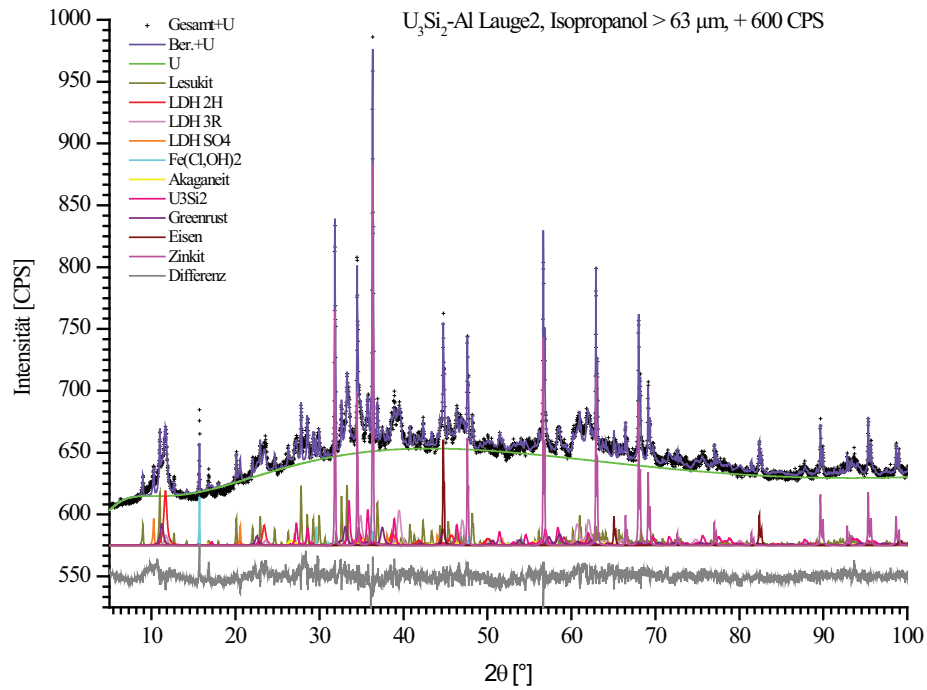


Abb. C9: U_3Si_2 -Al – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu m$, Isopropanol, Rietveld-Plot mit 600 CPS

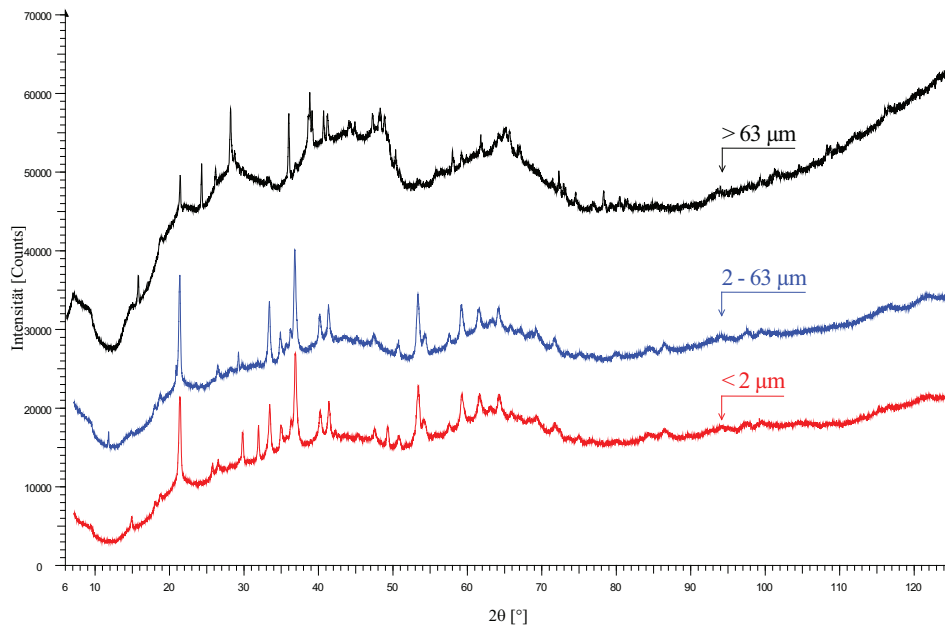


Abb. C10: UAl_x -Al – Mont Terri-Lösung, Isopropanol-Aufarbeitung, Ansatz: A10_2008

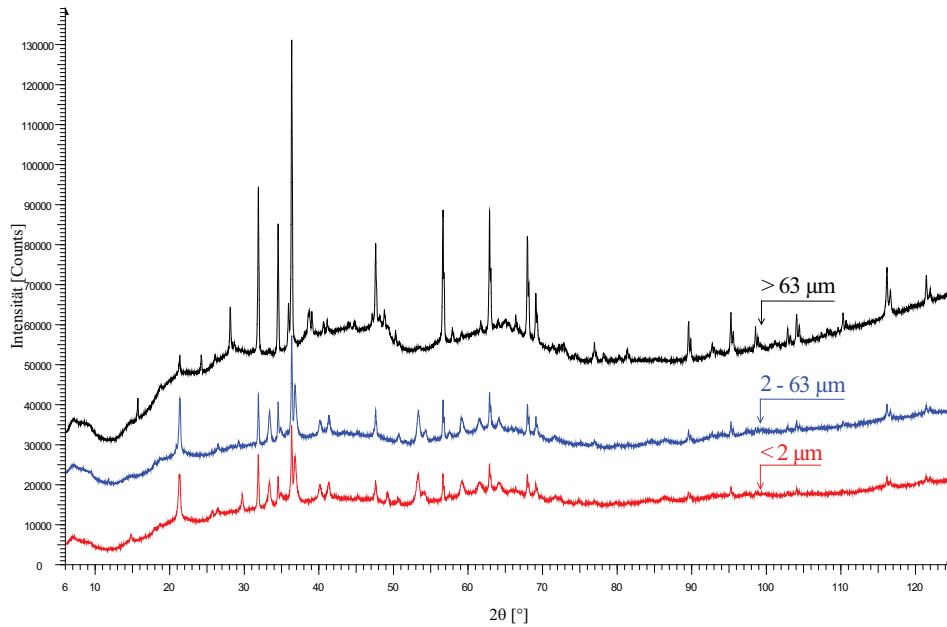


Abb. C11: UA1_x-Al – Mont Terri-Lösung, Isopropanol-Aufarbeitung, Ansatz: A10_2008 mit ZnO-Standard

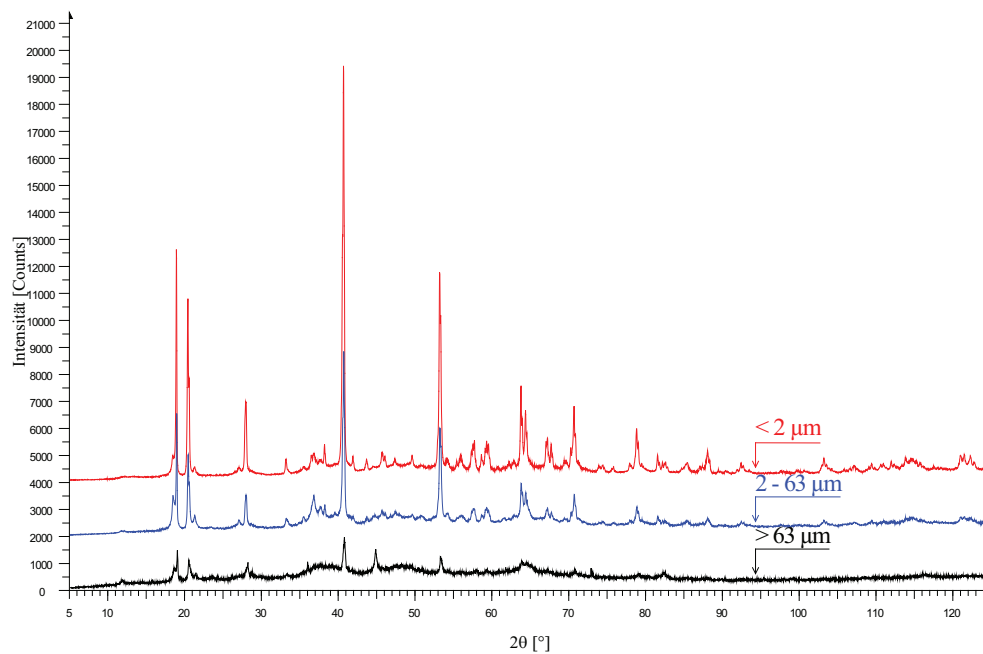


Abb. C12: UA1_x-Al – Lauge 2, Wasser-Aufarbeitung, Ansatz: AA6_2008

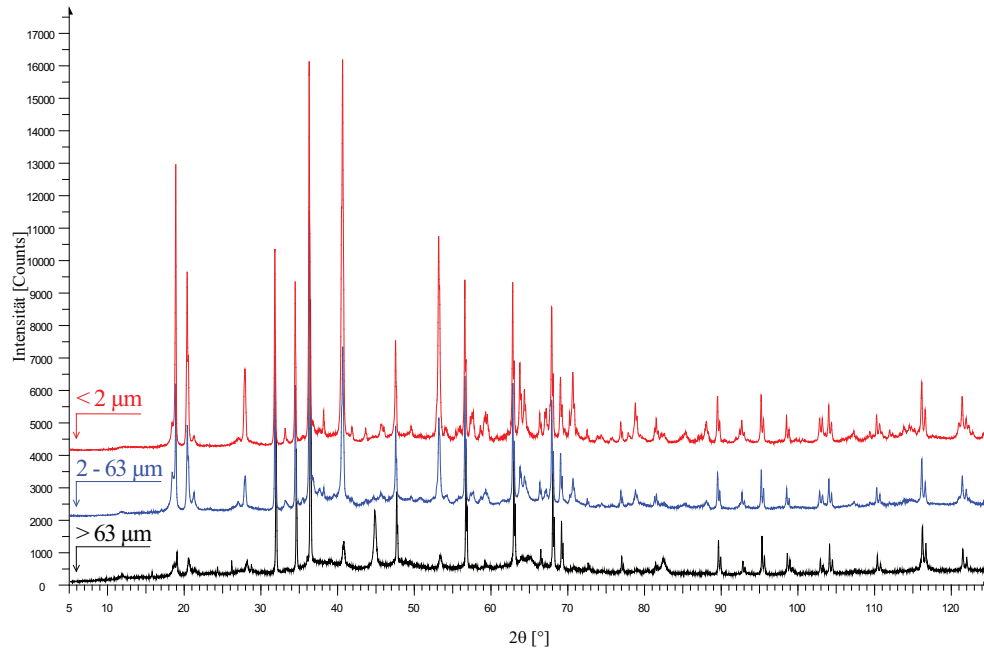


Abb. C13: UAl_x-Al – Lauge 2, Wasser-Aufarbeitung, Ansatz: AA6_2008 mit ZnO-Standard

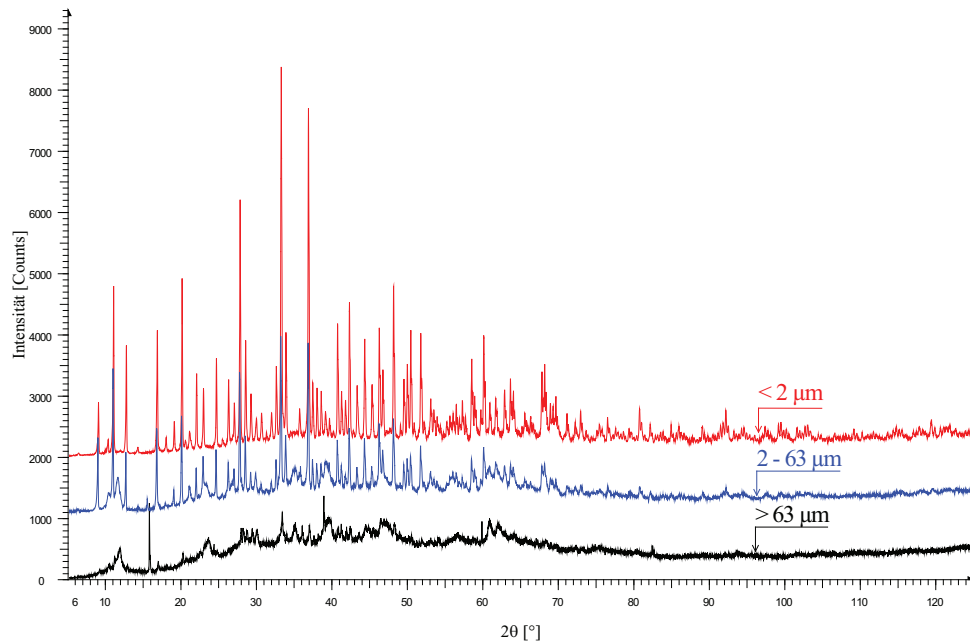


Abb. C14: UAl_x-Al – Lauge 2, Isopropanol-Aufarbeitung, Ansatz: AA6_2008

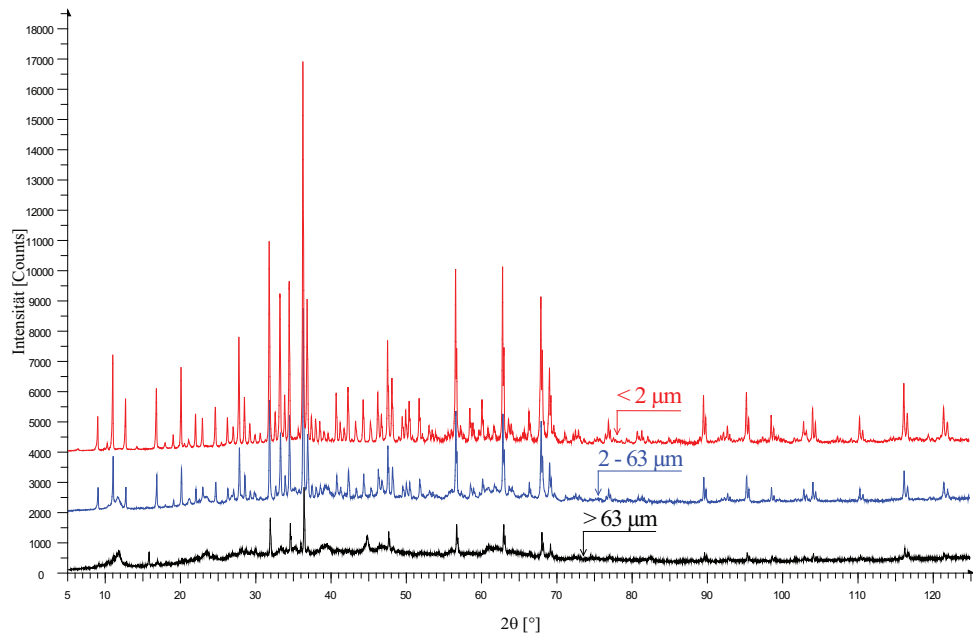


Abb. C15: $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Isopropanol-Aufarbeitung, Ansatz: AA6_2008 mit ZnO-Standard

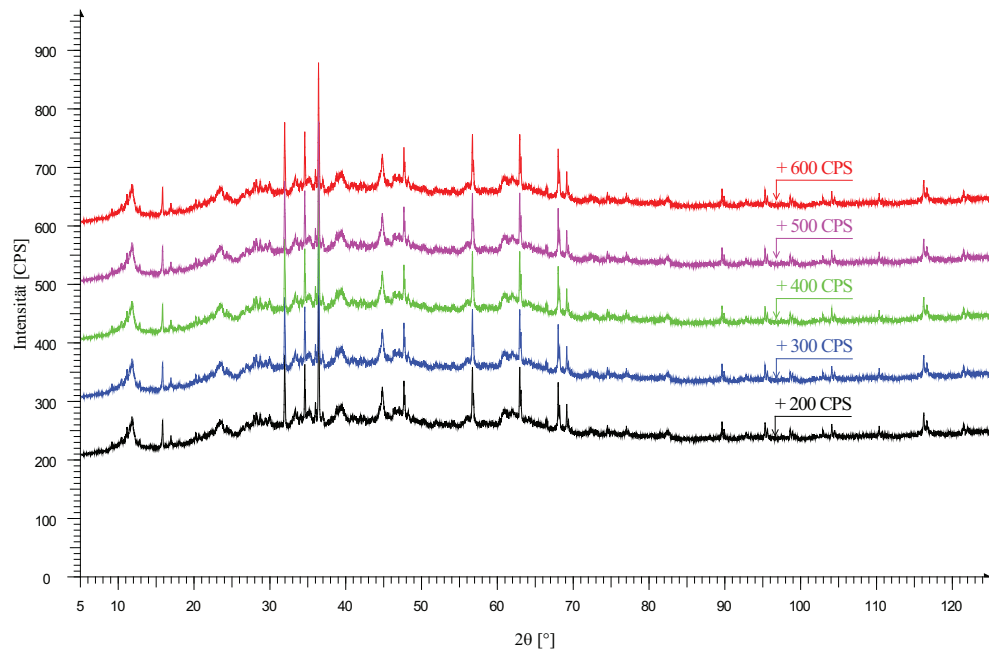


Abb. C16: $\text{UAl}_x\text{-Al}$ – Lauge 2, Korngröße $> 63 \mu\text{m}$, Isopropanol, mit Intensitätsaddition von 200 bis 600 CPS

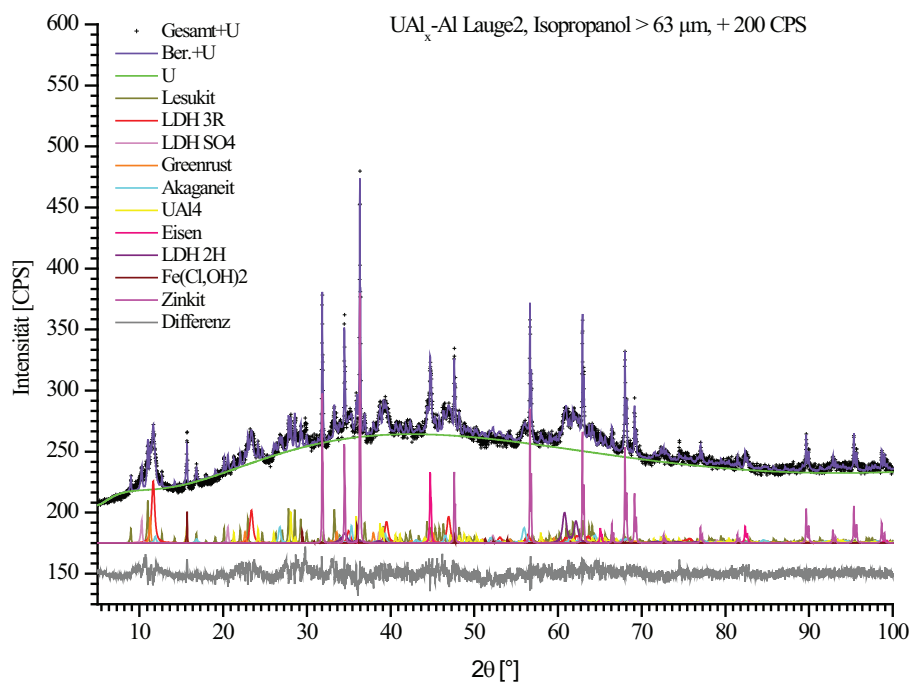


Abb. C17: UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße > 63 µm, Isopropanol, Rietveld-Plot mit 200 CPS

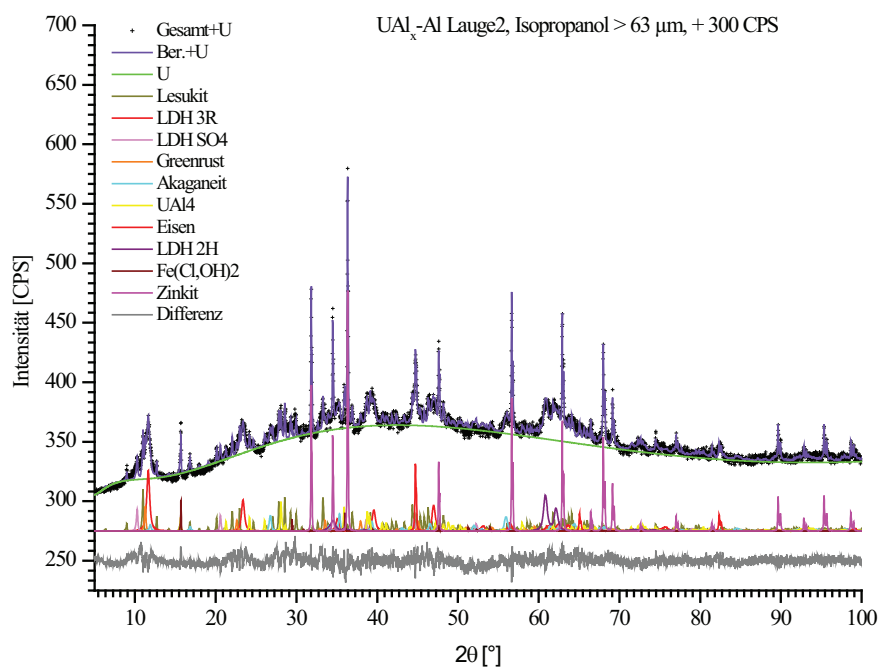


Abb. C18: UAl_x-Al – Lauge 2, Korngröße > 63 µm, Isopropanol, Rietveld-plot mit 300 CPS

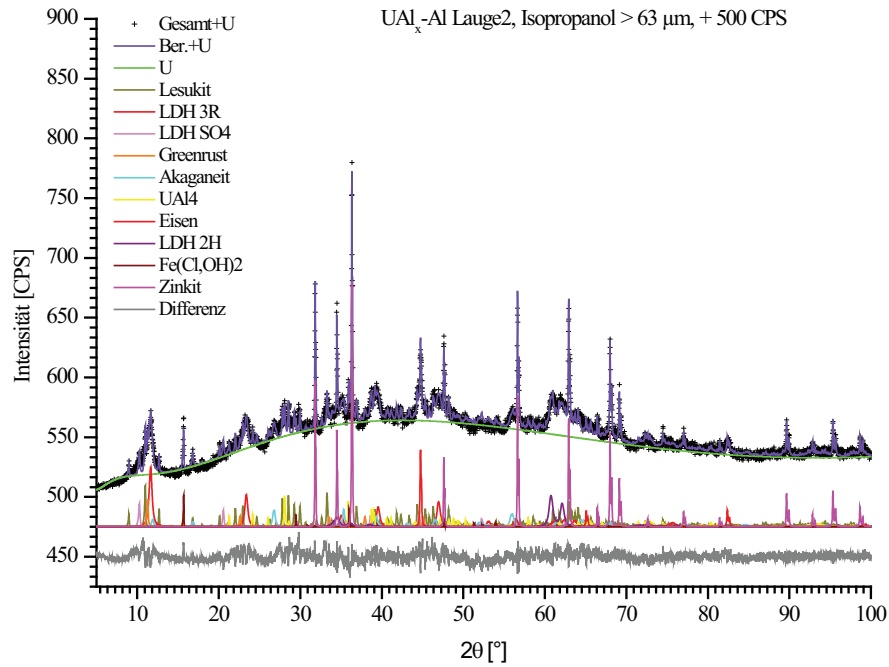


Abb. C19: UA_{1x}-Al – Lauge 2, Korngröße > 63 µm, Isopropanol, Rietveld-Plot mit 500 CPS

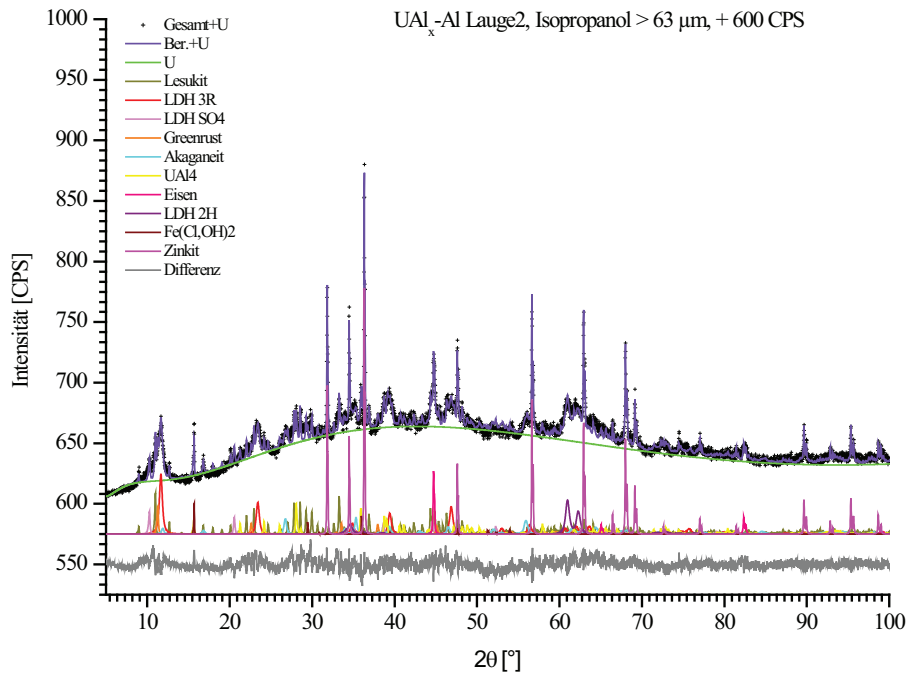


Abb. C20: UA_{1x}-Al – Lauge 2, Korngröße > 63 µm, Isopropanol, Rietveld-Plot mit 600 CPS

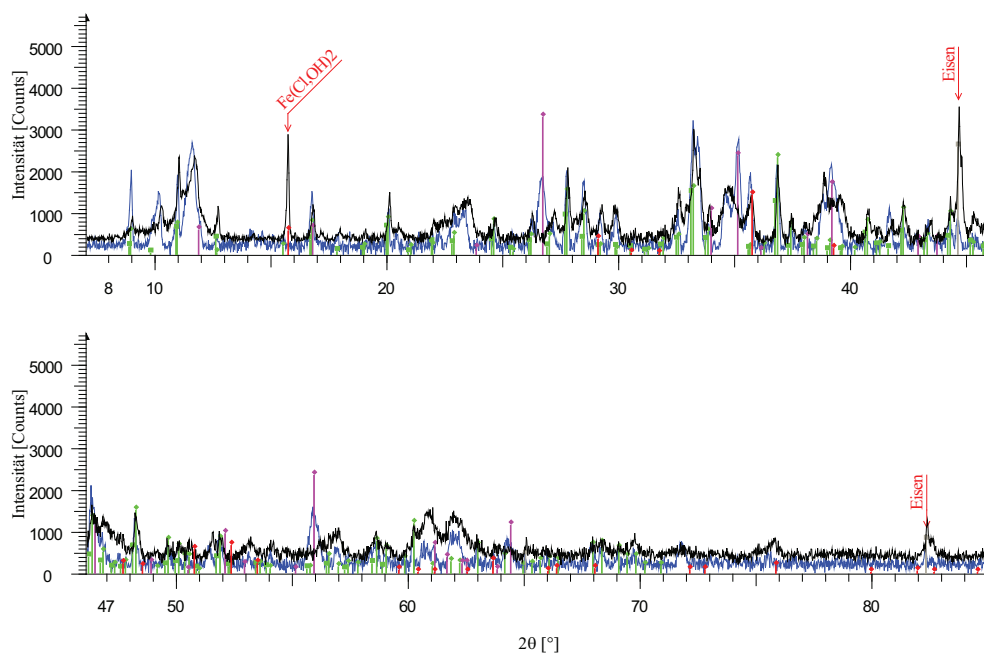


Abb. C21: $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ – Lauge 2, Isopropanol $> 63 \mu\text{m}$ - Oxidation von Eisen (Fe^0) und Lawrencit (Fe^{2+}) (schwarzes Diffraktogramm) zu Akaganeit (Fe^{3+}) (blaues Diffraktogramm) innerhalb 21 Monate

Anhang D Sorptionsversuche in Lauge 2 – Originaldiffraktogramme

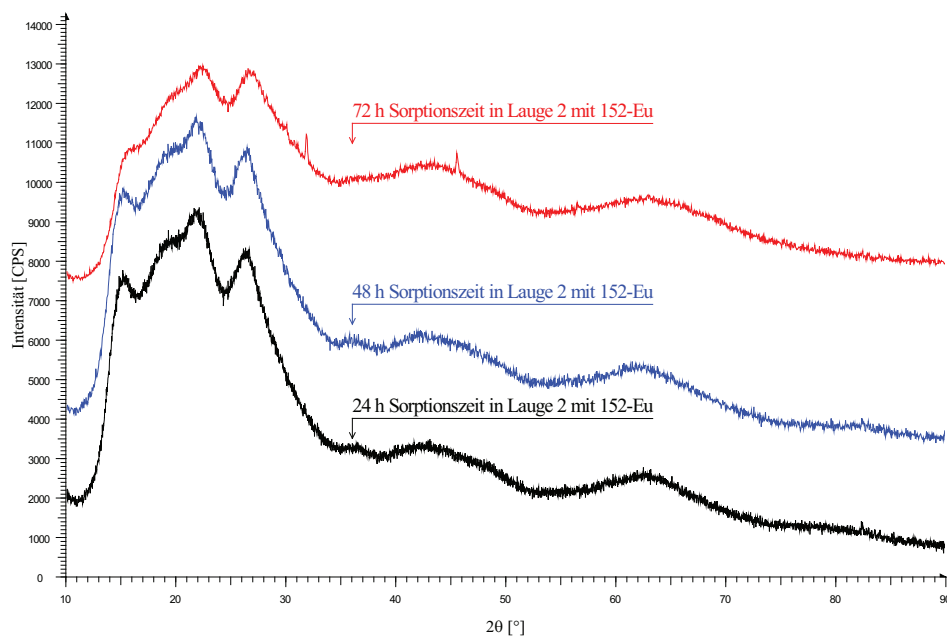


Abb. D1 ^{152}Eu -Sorption an SimaFloc LS in Abhängigkeit von Sorptionszeit

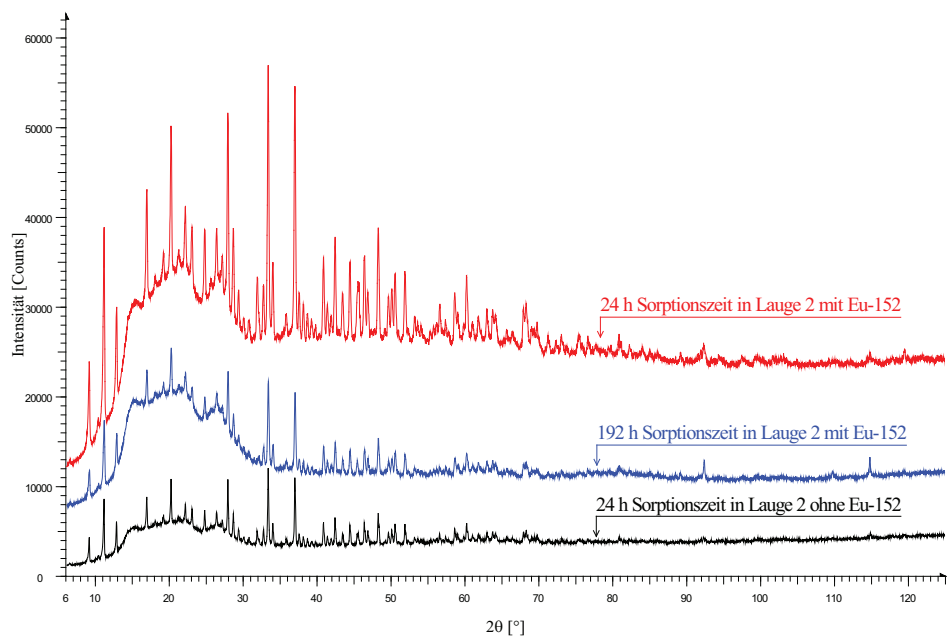


Abb. D2: ^{152}Eu -Sorption an Lesukit in Abhängigkeit von Sorptionszeit und Lösungszusammensetzung

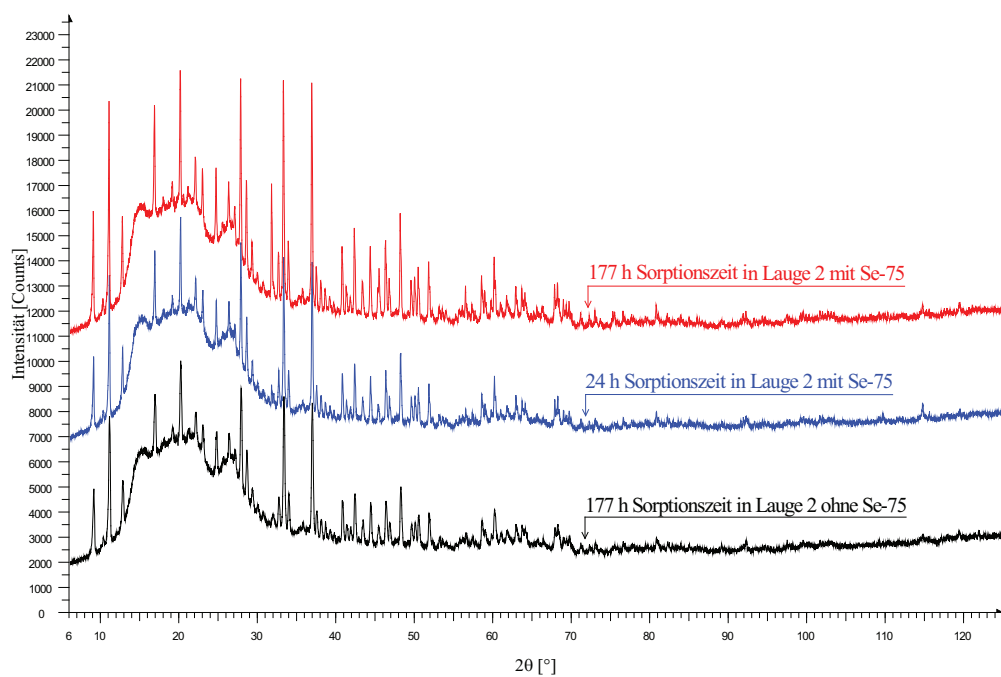


Abb. D3: ^{75}Se -Sorption an Lesukit in Abhängigkeit von Sorptionszeit und Lösungszusammensetzung

Anhang E Strukturen

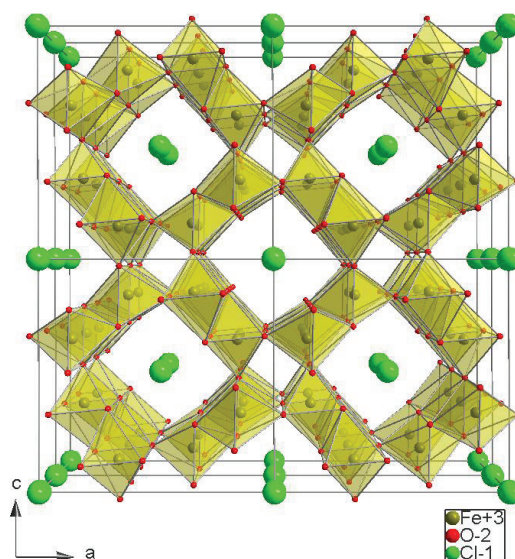


Abb. E1

Formel	:	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}_{1,35}$
Bezeichnung	:	Akaganeit
Raumgruppe	:	I12/m1 (12)
Gitterparameter		
a	[Å]	: 10,600(2)
b	[Å]	: 3,0339(5)
c	[Å]	: 10,513(2)
Alpha	[°]	: ---
Beta	[°]	: 90,24(2)
Gamma	[°]	: ---
ICSD* -Nr.	:	69606 [POS 91]

*ICSD = Internation Crystal Structure Database

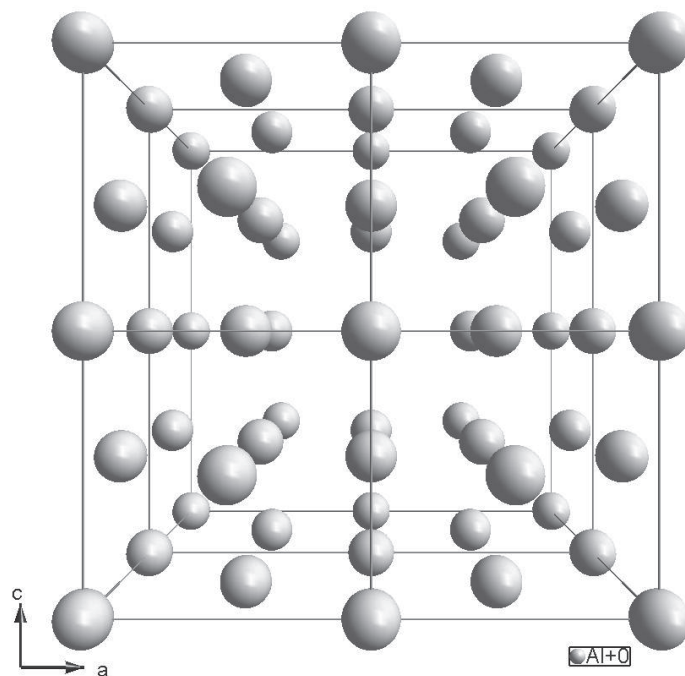


Abb. E2

Formel	:	Al
Bezeichnung	:	Aluminium
Raumgruppe	:	Fm-3m (225)
Gitterparameter		
a	[Å]	: 4,0497
b	[Å]	: ---
c	[Å]	: ---
Alpha	[°]	: ---
Beta	[°]	: ---
Gamma	[°]	: ---
ICSD-Nr.	:	606001 [STR 49]

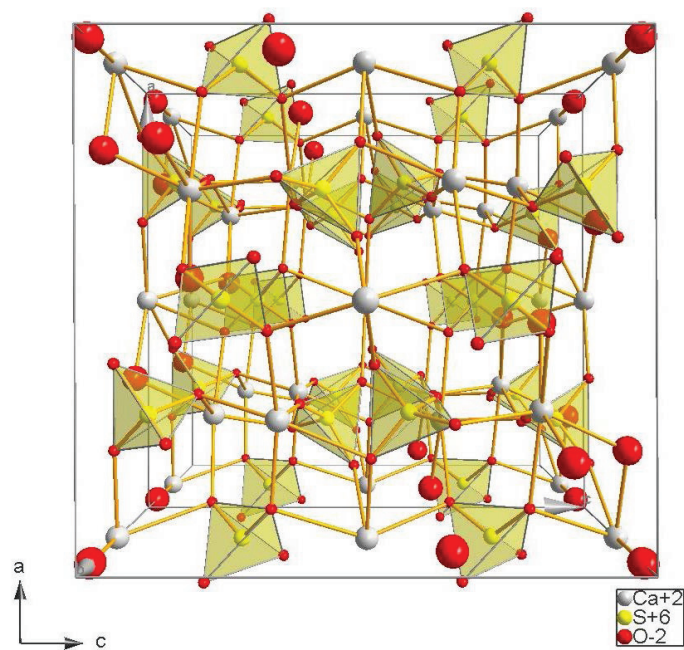


Abb. E3

Formel	: $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 0,5(\text{H}_2\text{O})$
Bezeichnung	: Bassanit
Raumgruppe	: $I121$ (5)
Gitterparameter	
a	[Å] : 12,0350(5)
b	[Å] : 6,9294(3)
c	[Å] : 12,6705(4)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : 90,266(3)
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 92947 [BAL 01]

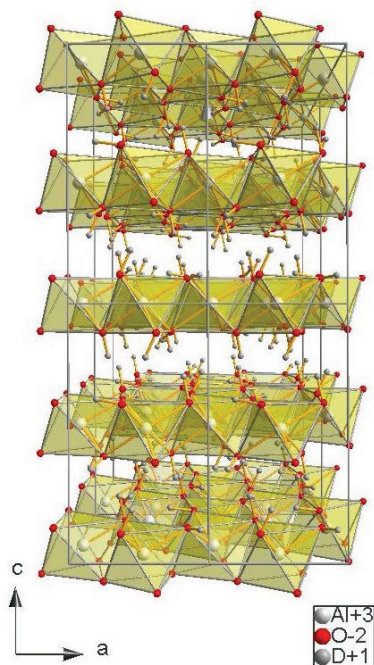


Abb. E4

Formel	: Al(OD)_3
Bezeichnung	: Bayerit
Raumgruppe	: $P12_1/n1$ (14)
Gitterparameter	
a	[Å] : 5,0626(2)
b	[Å] : 8,6719(2)
c	[Å] : 9,4254(3)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : 90,26(1)
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 200413 [ZIG 78]

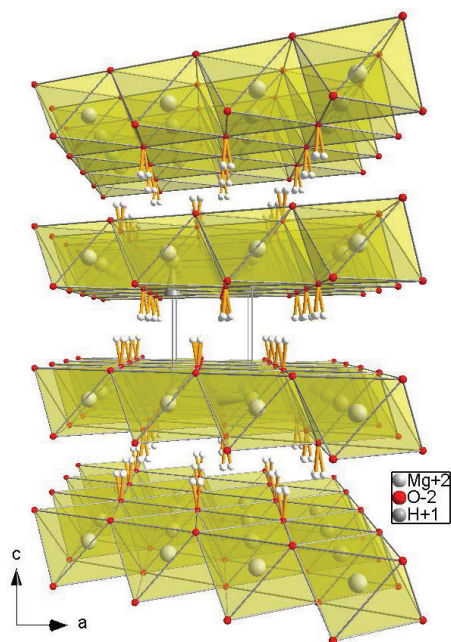


Abb. E5

Formel	:	Mg(OH) ₂
Bezeichnung	:	Brucit
Raumgruppe	:	P-3m1 (164)
Gitterparameter		
a	[Å]	: 3,1441(1)
b	[Å]	: ---
c	[Å]	: 4,7540(2)
Alpha	[°]	: ---
Beta	[°]	: ---
Gamma	[°]	: ---
ICSD-Nr.	:	: 84483 [CHA 97]

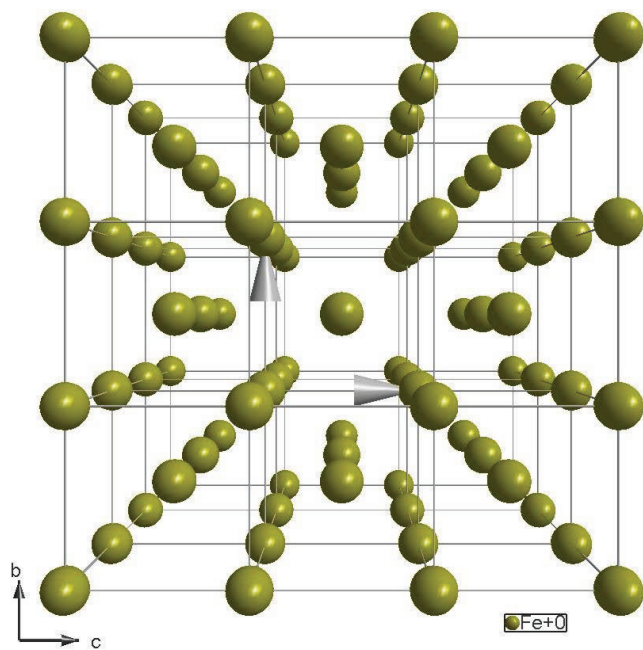


Abb. E6

Formel	:	Fe
Bezeichnung	:	alpha-Eisen
Raumgruppe	:	Im-3m (229)
Gitterparameter		
a	[Å]	: 2,8665
b	[Å]	: ---
c	[Å]	: ---
Alpha	[°]	: ---
Beta	[°]	: ---
Gamma	[°]	: ---
ICSD-Nr.	:	53451 [KOH 67]

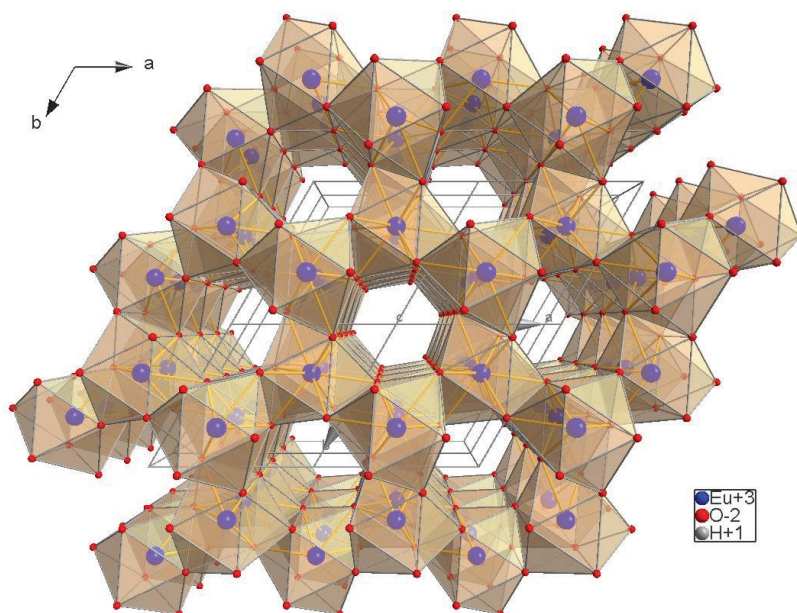


Abb. E7

Formel	: $\text{Eu}(\text{OH})_3$
Bezeichnung	: Europiumhydroxid
Raumgruppe	: $P6_3/m$ (176)
Gitterparameter	
a	[Å] : 6,352(1)
b	[Å] : ---
c	[Å] : 3,653(1)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 200488 [MUL 79]

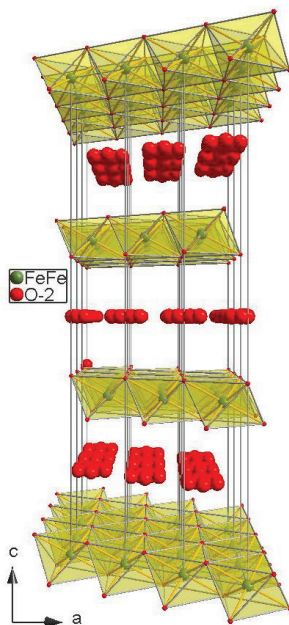


Abb. E8

Formel	:	$(\text{Fe}(\text{OH})_2) ((\text{OH})_{0,25}(\text{H}_2\text{O})_{0,5})$
Bezeichnung	:	Greenrust/Fougerit
Raumgruppe	:	R-3m (166)
Gitterparameter		
a	[Å]	: 3,190(1)
b	[Å]	: ---
c	[Å]	: 23,85(6)
Alpha	[°]	: ---
Beta	[°]	: ---
Gamma	[°]	: ---
ICSD-Nr.	:	: 159700 [TRO 07]

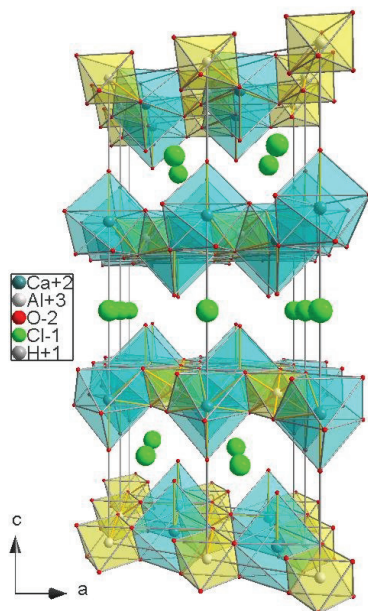


Abb. E9 - Calcium 7-fach koordiniert

Formel	: $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$
Bezeichnung	: Friedel'sches Salz
Raumgruppe	: R-3 (148)
Gitterparameter	
a	[Å] : 5,7487(5)
b	[Å] : ---
c	[Å] : 23,492(1)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 51890 [ROU 02]

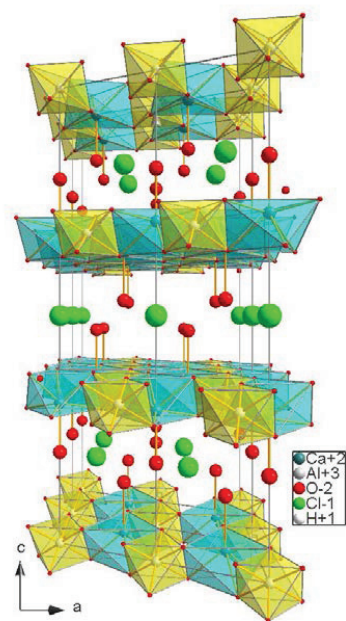


Abb. E10 - Calcium 6-fach koordiniert

Formel	: $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$
Bezeichnung	: Friedel'sches Salz
Raumgruppe	: R-3 (148)
Gitterparameter	
a	[Å] : 5,7487(5)
b	[Å] : ---
c	[Å] : 23,492(1)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 51890 [ROU 02]

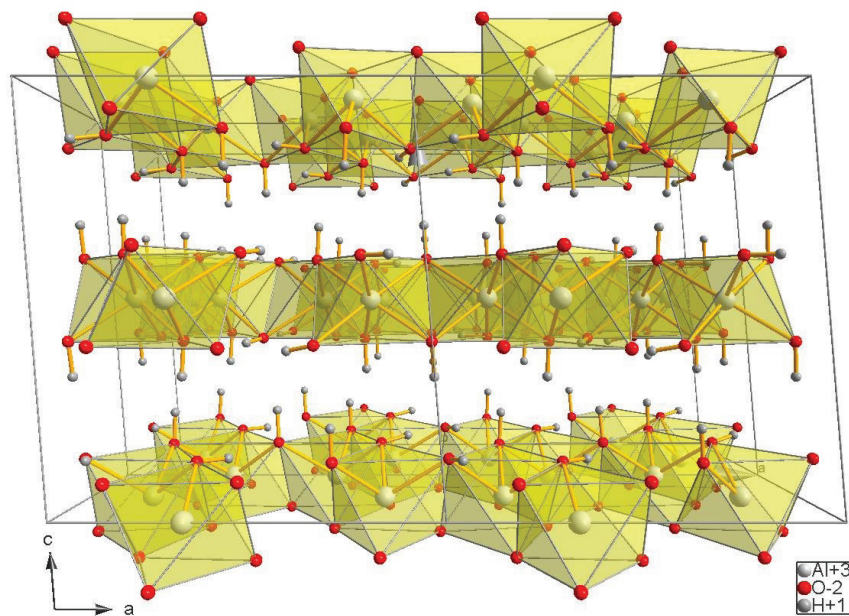


Abb. E11

Formel	:	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Bezeichnung	:	Gibbsit
Raumgruppe	:	$P12_1/n1$ (14)
Gitterparameter		
a	[Å]	: 8,675(1)
b	[Å]	: 5,0690(7)
c	[Å]	: 9,726(1)
Alpha	[°]	: ---
Beta	[°]	: 94,5500
Gamma	[°]	: ---
ICSD-Nr.	:	: 245301 [KOM 07]

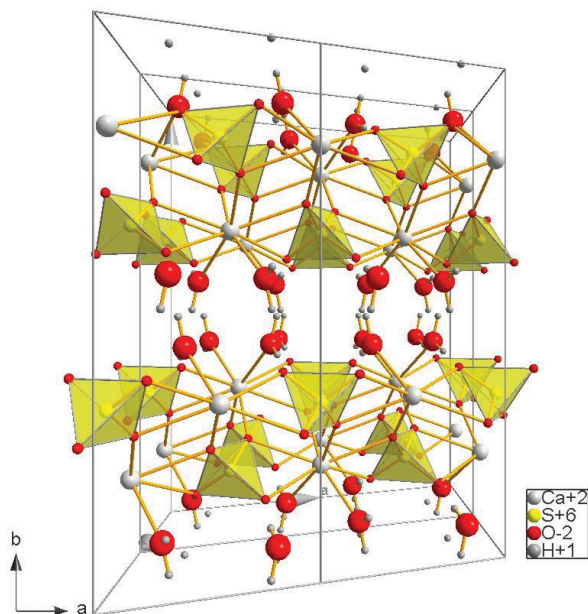


Abb. E12

Formel	: $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$
Bezeichnung	: Gips
Raumgruppe	: $C12/c1$ (15)
Gitterparameter	
a	[Å] : 6,2866
b	[Å] : 15,2020
c	[Å] : 5,6790
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : 114,1700
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 246243 [KHA 08]

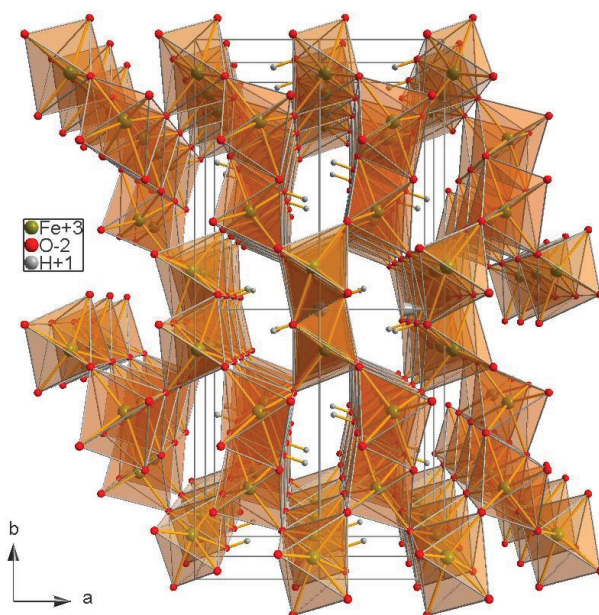


Abb. E13

Formel	: FeO(OH)
Bezeichnung	: Goethit
Raumgruppe	: Pbnm (62)
Gitterparameter	
a	[Å] : 4,5979(2)
b	[Å] : 9,9510(5)
c	[Å] : 3,0178(1)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 245057 [YAN 06]

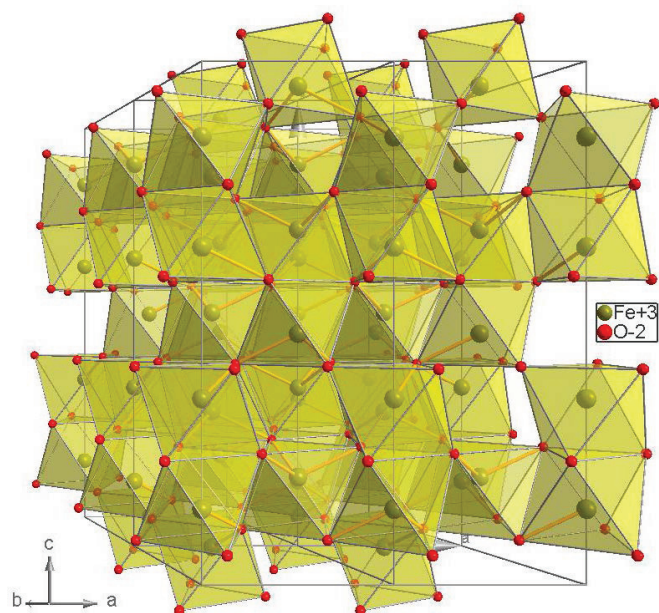


Abb. E14

Formel	:	Fe_2O_3
Bezeichnung	:	Hämatit
Raumgruppe	:	R-3c (167)
Gitterparameter		
a	[Å]	: 5,0162(3)
b	[Å]	: ---
c	[Å]	: 13,6739(15)
Alpha	[°]	: ---
Beta	[°]	: ---
Gamma	[°]	: ---
ICSD-Nr.	:	96069 [ROZ 02]

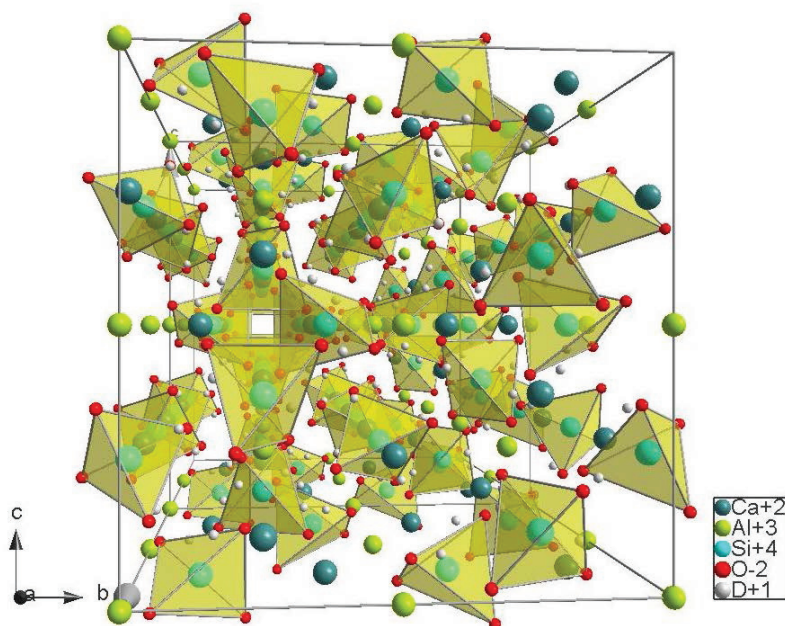


Abb. E15

Formel	: $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{2,30}(\text{OD})_{2,8}$
Bezeichnung	: Hibaite
Raumgruppe	: Ia-3d (230)
Gitterparameter	
a	[Å] : 12,0105(3)
b	[Å] : ---
c	[Å] : ---
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 203046 [LAG 89]

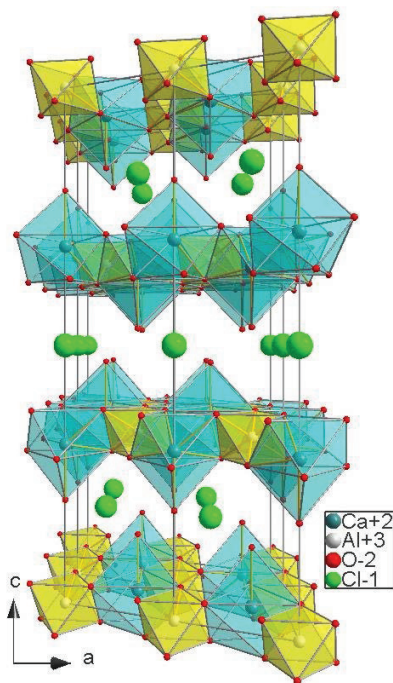


Abb. E16

Formel	: $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$
Bezeichnung	: Hydrocalumit
Raumgruppe	: R-3 (148)
Gitterparameter	
a	[Å] : 5,7487(5)
b	[Å] : ---
c	[Å] : 23,492(1)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 51890 [ROU 02]

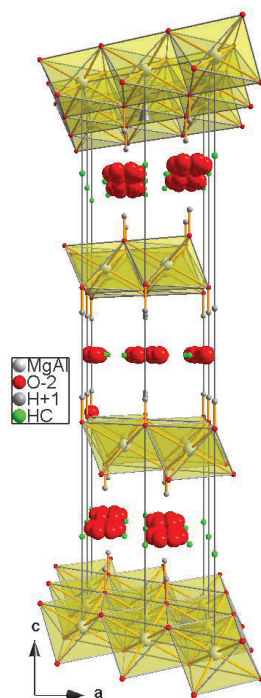


Abb. E17

Formel	: $(\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2) \cdot (\text{CO}_3)_{0,165} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,48}$
Bezeichnung	: Hydrotalkit
Raumgruppe	: R-3m (166)
Gitterparameter	
a	[Å] : 3,0454(1)
b	[Å] : ---
c	[Å] : 22,7010(13)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 86655 [COS 98]

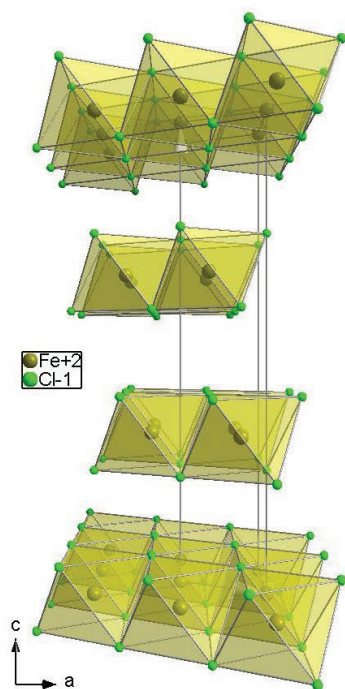


Abb. E18

Formel	: FeCl ₂
Bezeichnung	: Lawrencit
Raumgruppe	: R-3m (166)
Gitterparameter	
a	[Å] : 3,5980
b	[Å] : ---
c	[Å] : 17,4810
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 64830 [VET 95]

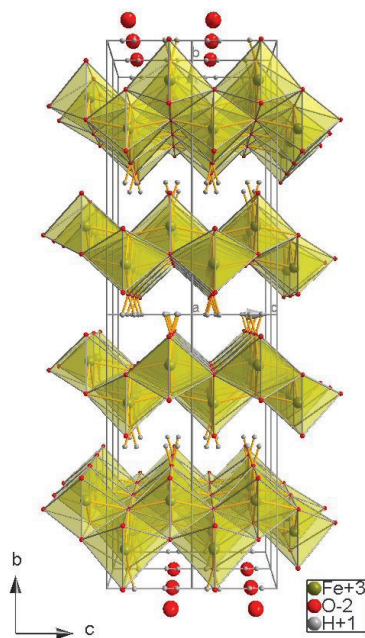


Abb. E19

Formel	: FeO(OH)
Bezeichnung	: Lepidokrokit
Raumgruppe	: Cmc ₂ m (63)
Gitterparameter	
a	[Å] : 3,072(2)
b	[Å] : 12,516(3)
c	[Å] : 3,873(2)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 93948 [ZHU 02]

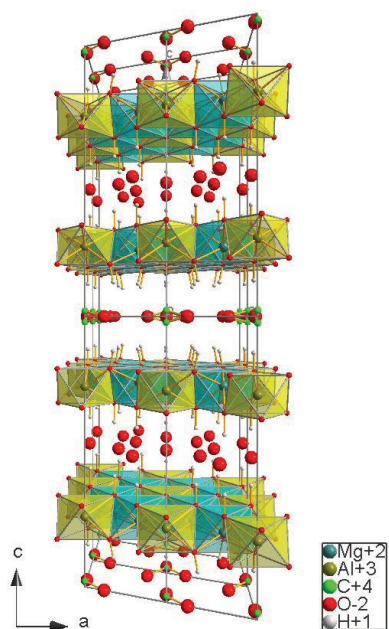


Abb. E20

Formel	: $\text{Al}_2\text{Mg}_4(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$
Bezeichnung	: Manasseit
Raumgruppe	: P-62m (189)
Gitterparameter	
a	[Å] : 5,283(3)
b	[Å] : ---
c	[Å] : 15,150(9)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 82874 [ARA 96]

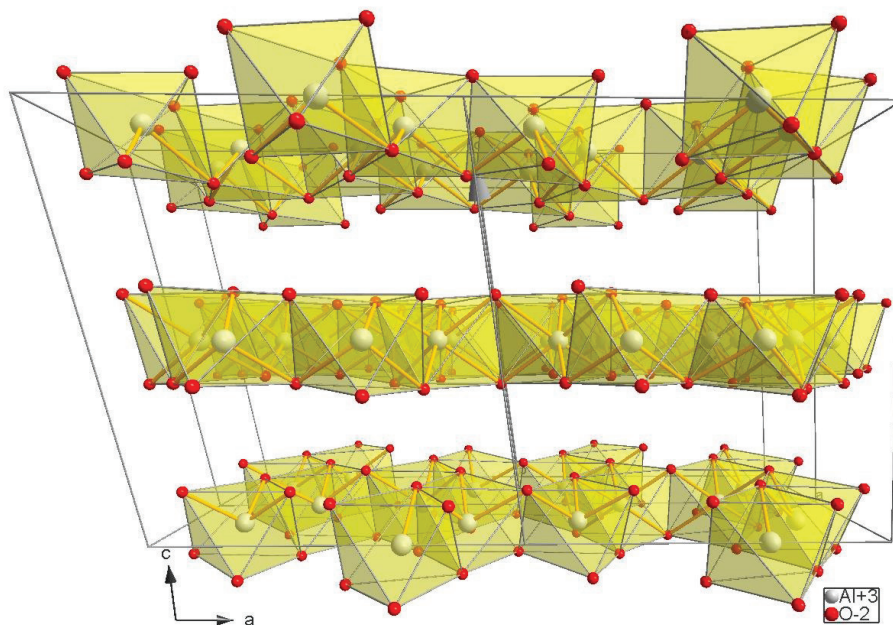


Abb. E21

Formel	: $\text{Al}(\text{OH})_3$
Bezeichnung	: Nordstrandit
Raumgruppe	: I-1 (2)
Gitterparameter	
a	[Å] : 8,752(9)
b	[Å] : 5,069(5)
c	[Å] : 10,244(13)
Alpha	[°] : 109,326(88)
Beta	[°] : 97,662(95)
Gamma	[°] : 88,340(84)
ICSD-Nr.	: 34393 [DEM 09]

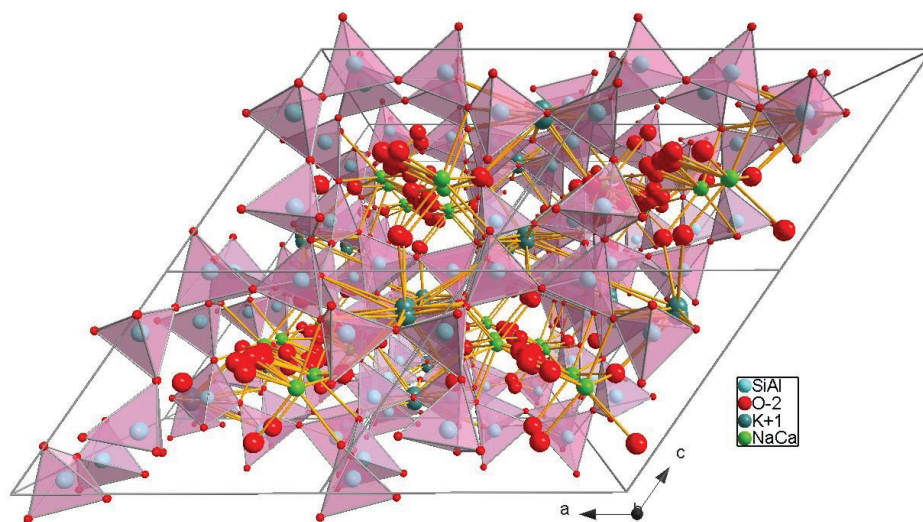


Abb. E22

Formel	: $K_{0,88}(Na_{0,73}Ca_{0,312})(Al_3Si_5O_{16})(H_2O)_{5,924}$
Bezeichnung	: Phillipsit
Raumgruppe	: $P12_1/m1$ (11)
Gitterparameter	
a	[Å] : 9,9238(6)
b	[Å] : 14,3145(5)
c	[Å] : 8,7416(5)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : 124,920(9)
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 162306 [GAT 09]

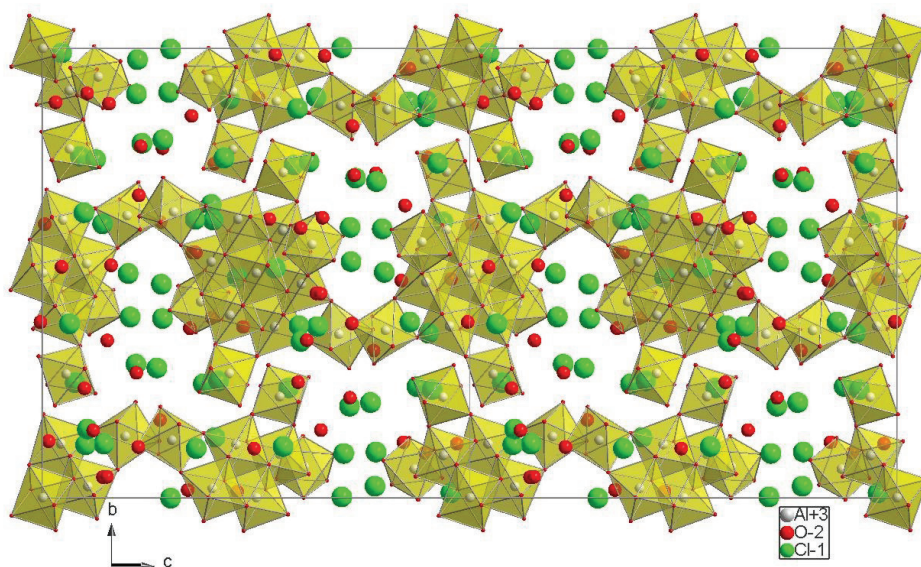


Abb. E23

Formel	: $(\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24})\text{Cl}_{15}(\text{H}_2\text{O})_{13}$
Bezeichnung	: Tetracosaaqua-hexa- μ_3 -hydroxo-octadeca- μ -hydroxo-trideca-aluminiumpentadecachloridtridecahydrate
Raumgruppe	: $P12_1/c1$ (14)
Gitterparameter	
a	[Å] : 13,9123(15)
b	[Å] : 23,529(3)
c	[Å] : 22,395(2)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : 90,407(2)
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 417024 [SUN 06]

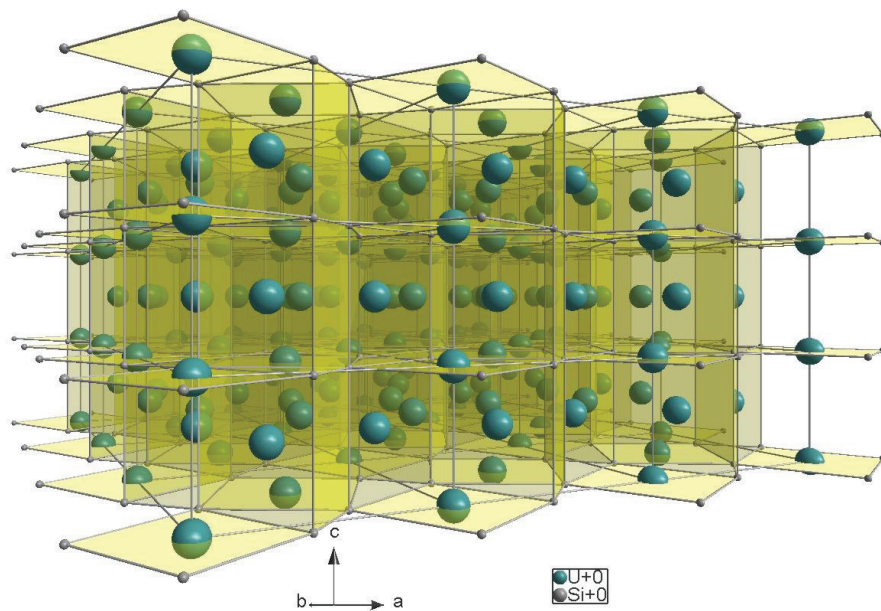


Abb. E24

Formel	:	U_3Si_2
Bezeichnung	:	Uransilizid
Raumgruppe	:	$\text{P4}/\text{mbm}$ (127)
Gitterparameter		
a	[Å]	: 7,3314(9)
b	[Å]	: ---
c	[Å]	: 3,9001(8)
Alpha	[°]	: ---
Beta	[°]	: ---
Gamma	[°]	: ---
ICSD-Nr.	:	73695 [REM 92]

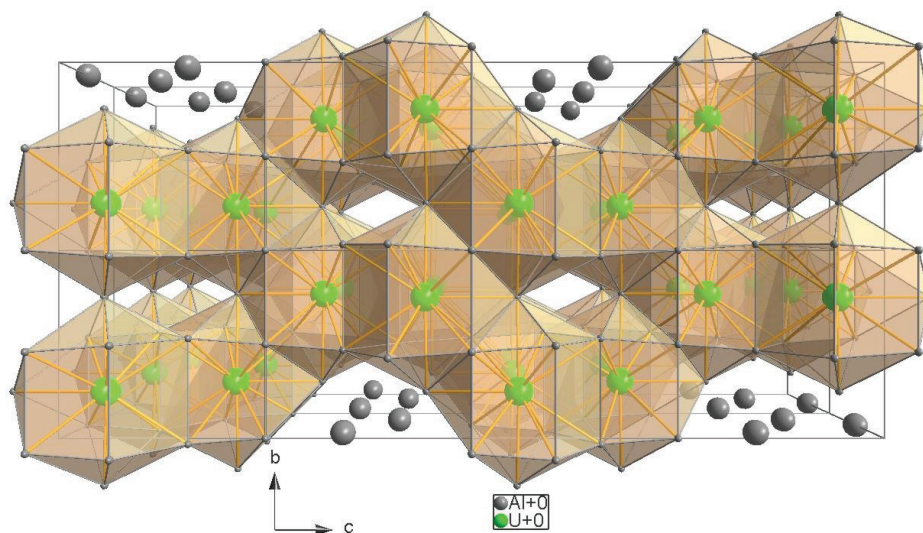


Abb. E25

Formel	: UAl_4
Bezeichnung	: -
Raumgruppe	: Imma (74)
Gitterparameter	
a	[Å] : 4,3954(5)
b	[Å] : 6,2460(5)
c	[Å] : 13,7120(5)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 107252 [TOU 04]

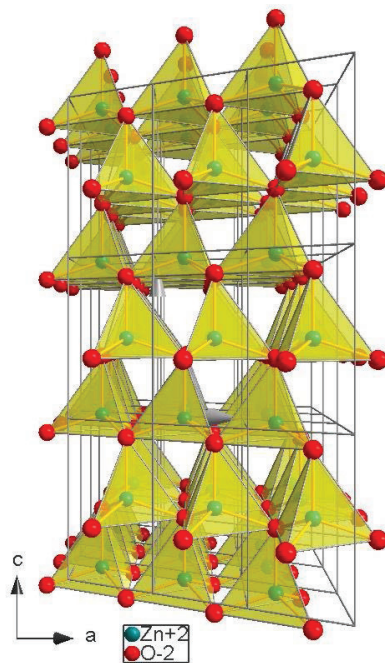


Abb. E26

Formel	:	ZnO
Bezeichnung	:	Zinkit
Raumgruppe	:	P6 ₃ mc (186)
Gitterparameter		
a	[Å]	: 3,2494(2)
b	[Å]	: ---
c	[Å]	: 5,2054(2)
Alpha	[°]	: ---
Beta	[°]	: ---
Gamma	[°]	: ---
ICSD-Nr.	:	: 154486 [SOW 06]

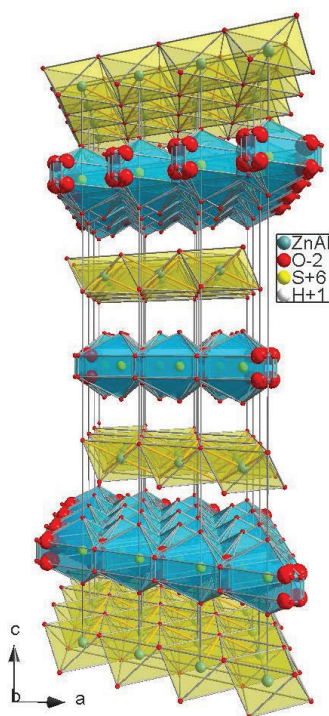


Abb. E27

Formel	: $(\text{Zn}_{0,625}\text{Al}_{0,375})(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{0,188}$
Bezeichnung	: Zinco-woodwardit
Raumgruppe	: R-3m (166)
Gitterparameter	
a	[Å] : 3,065(1)
b	[Å] : ---
c	[Å] : 25,42(2)
Alpha	[°] : ---
Beta	[°] : ---
Gamma	[°] : ---
ICSD-Nr.	: 91859 [WIT 00]

Anhang F Rietveldparameter

8 0.3026 0.3026 0.3026 E=(O-2(1.0000))
x=0.3026+-0.0031
TDS=0.171+-0.043

Autoklavexperimente

System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2,
Isopropanol, < 2 μm :

Rp=7.44% Rpb=11.61% R=7.78% Rwp=9.47% Rexp=4.09%
Durbin-Watson d=0.58
l-rho=1.26%

Global parameters and GOALS

Lesukit1/denom=0.8311+-0.0028
LDHSO4/denom=0.01019+-0.00071
Goethite/denom=0.00783+-0.00061
Akaganeite/denom=0.0138+-0.0012
Zincite/denom=0.1371+-0.0022
amorph=-0.003+-0.019
EPS1=-0.00064+-0.00025
EPS2=-0.00045+-0.00024

Local parameters and GOALS for phase Lesukit1

SpacegroupNo=197
HermannMauguin=I23
XrayDensity=2.113
Rphase=9.62%
UNIT=NM
A=1.98232+-0.00015
B1=0.001629+-0.000021
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=195.4+-2.6
GrainSize(3,2,1)=195.4+-2.6
GrainSize(2,1,1)=195.4+-2.6
my=0.0087077+-0.0000019
pCll=0.550000
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.0411623
Atomic positions for phase Lesukit1

8 -0.0690 -0.0690 -0.0690 E=(CL-1(0.5500))
x=-0.0690+-0.0018
TDS=0

8 0.4730 0.4730 0.4730 E=(CL-1(0.4500))
x=0.4730+-0.0029
TDS=0.180+-0.066

12 -0.2615 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=-0.2615+-0.0037
TDS=0.300+-0.027

12 0.4294 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.4294+-0.0047
TDS=0.500000

12 0.3126 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.3126+-0.0052
TDS=0.500000

12 0.1919 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.1919+-0.0033
TDS=0.372+-0.038

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.252+-0.027

24 0.7848 0.1741 0.3778 E=(AL+3(1.0000))
x=0.7848+-0.0072
y=0.1741+-0.0078
z=0.3778+-0.0050
TDS=0.500000

24 0.0776 0.4293 0.5882 E=(AL+3(1.0000))
x=0.0776+-0.0010
y=0.42931+-0.00083

z=0.5882+-0.0012
TDS=0

24 -0.0526 0.1703 0.0899 E=(AL+3(1.0000))
x=-0.05259+-0.00095
y=0.1703+-0.0010
z=0.0899+-0.0013
TDS=0.0240+-0.0066

24 0.3007 0.1210 0.2489 E=(AL+3(1.0000))
x=0.3007+-0.0011
y=0.1210+-0.0012
z=0.24888+-0.00089
TDS=0.0102+-0.0044

24 -0.2476 -0.4691 0.1378 E=(O-2(1.0000))
x=-0.2476+-0.0017
y=-0.4691+-0.0016
z=0.1378+-0.0020
TDS=0.0143+-0.0079

24 0.7948 -0.1495 0.9106 E=(O-2(1.0000))
x=0.7948+-0.0013
y=-0.1495+-0.0014
z=0.9106+-0.0015
TDS=0

24 -0.1598 0.8344 0.6998 E=(O-2(1.0000))
x=-0.1598+-0.0016
y=0.8344+-0.0016
z=0.6998+-0.0015
TDS=0.0108+-0.0077

24 -0.4031 0.0820 0.1010 E=(O-2(1.0000))
x=-0.4031+-0.0021
y=0.0820+-0.0015
z=0.1010+-0.0020
TDS=0.0280+-0.0084

24 0.4630 -0.2549 0.2444 E=(O-2(1.0000))
x=0.4630+-0.0010
y=-0.2549+-0.0019
z=0.2444+-0.0018
TDS=0

24 -0.2181 0.5941 0.0319 E=(O-2(1.0000))
x=-0.2181+-0.0016
y=0.5941+-0.0014
z=0.0319+-0.0019
TDS=0

24 1.0250 -0.1156 -0.0614 E=(O-2(1.0000))
x=1.0250+-0.0018
y=-0.1156+-0.0014
z=-0.0614+-0.0016
TDS=0

24 0.3055 0.1654 -0.0529 E=(O-2(1.0000))
x=0.3055+-0.0015
y=0.1654+-0.0013
z=-0.0529+-0.0013
TDS=0

24 -0.1308 0.2463 -0.1206 E=(O-2(1.0000))
x=-0.1308+-0.0017
y=0.2463+-0.0021
z=-0.1206+-0.0018
TDS=0.0316+-0.0100

24 0.1971 -0.1440 0.6473 E=(O-2(1.0000))
x=0.1971+-0.0015
y=-0.1440+-0.0019
z=0.6473+-0.0021
TDS=0.028+-0.011

24 0.3414 0.9206 0.1828 E=(O-2(1.0000))
x=0.3414+-0.0015
y=0.9206+-0.0014
z=0.1828+-0.0013
TDS=0

24 0.4450 0.1058 -0.0037 E=(O-2(1.0000))

Anhang

```
x=0.4450+-0.0016
y=0.1058+-0.0019
z=-0.0037+-0.0017
TDS=0

24 -0.1007 -0.4874 0.2037 E=(O-2(1.0000))
x=-0.1007+-0.0016
y=-0.4874+-0.0023
z=0.2037+-0.0014
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.856
Rphase=9.70%
UNIT=NM
A=0.30741+-0.00015
C=2.60001+-0.00089
B1=0.00300000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=106.103
GrainSize(0,1,0)=106.103
GrainSize(0,0,1)=106.103
my=0.0096714+-0.0000091
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000505+-0.000035
Atomic positions for phase LDHSO4
-----
3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3660 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.118+-0.056

18 0.0650 -0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

18 -0.0650 0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6 0.0000 0.0000 0.1069 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6 0.0000 0.0000 0.2262 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1658 E=(S(0.0478))
TDS=0.00600000

6 0.0000 0.0000 0.1673 E=(S(0.0478))
TDS=0.00600000

Local parameters and GOALs for phase Goethite
*****
SpacegroupNo=62
HermannMauguin=P2_1/b2_1/n2_1/m
XrayDensity=4.114
Rphase=11.55%
UNIT=NM
A=0.46020+-0.00026
B=1.00202+-0.00079
C=0.30758+-0.00027
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,1,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.080701+-0.000073
GEWICHT=0.000379+-0.000029
Atomic positions for phase Goethite
-----
4 0.0489 0.8537 0.2500 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.7057 0.1991 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

4 0.1987 0.0530 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite
*****

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.690
Rphase=9.61%
UNIT=NM
A=1.0644+-0.0014
B=0.30170+-0.00032
C=1.0520+-0.0013
BETA=91.09+-0.15
B1=0.0116+-0.0021
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=27.4+-5.1
GrainSize(0,1,0)=27.4+-5.1
GrainSize(0,0,1)=27.4+-5.1
my=0.07026+-0.00011
GEWICHT=0.000670+-0.000060
Atomic positions for phase Akaganeite
-----
4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Zincite
*****
SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.670
Rphase=7.60%
UNIT=NM
A=0.325064+-0.000024
C=0.520799+-0.000039
B1=0.001414+-0.000020
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=225.2+-3.2
GrainSize(0,1,0)=225.2+-3.2
GrainSize(0,0,1)=225.2+-3.2
my=0.0276557+-0.0000062
GEWICHT=0.006748+-0.000063
Atomic positions for phase Zincite
-----
2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00670+-0.00060

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0295+-0.0024

System UAlx-Al in Lauge 2,
Isopropanol, 2 – 63 µm:

Rp=6.13% Rpb=15.65% R=7.09% Rwp=8.11% Rexp=4.29%
Durbin-Watson d=0.68
l-rho=2.34%

Global parameters and GOALs
*****
Lesukit1/denom=0.605+-0.011
LDH2H/denom=0.100+-0.015
LDH3R/denom=0.1324+-0.0083
LDHSO4/denom=0.0188+-0.0011
Greenrust/denom=0.00797+-0.00083
Akaganeite/denom=0.0361+-0.0024
UAl4/denom=0.0022+-0.00046
Goethite/denom=0.00674+-0.00074
Lepidokrokit/denom=0.00253+-0.00050
Zincite/denom=0.0884+-0.0026
amorph=0.034+-0.031
EPS1=0.00065+-0.00028
EPS2=0.00044+-0.00027
```

Anhang

Local parameters and GOALs for phase Lesukitl

SpacegroupNo=197

HermannMauguin=I23

XrayDensity=2.118

Rphase=7.71%

UNIT=NM

A=1.98065+-0.00017

B1=0.002400+-0.000048

k1=0

GrainSize(1,0,0)=176.8+-3.5

GrainSize(3,2,1)=176.8+-3.5

GrainSize(2,1,1)=176.8+-3.5

my=0.0087297+-0.0000022

pCl1=0.450000

GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.0229580

Atomic positions for phase Lesukitl

8 0.2502 0.2502 0.2502 E=(CL-1(0.4500))

x=0+-47

TDS=0+-717

8 0.7502 0.7502 0.7502 E=(CL-1(0.5500))

x=1+-39

TDS=0+-585

12 -0.0755 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))

x=-0.0755+-0.0016

TDS=0.0631+-0.0092

12 17.5393 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))

x=17.5393+-0.0037

TDS=0.233+-0.040

12 0.1522 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))

x=0.1522+-0.0085

TDS=0.500000

12 0.0784 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))

x=0.0784+-0.0063

TDS=0.500000

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))

TDS=0.3+-1.7

24 0.4484 0.3055 0.2658 E=(AL+3(1.0000))

x=0.4484+-0.0016

y=0.3055+-0.0019

z=0.2658+-0.0014

TDS=0.066+-0.010

24 0.3642 0.4003 0.6093 E=(AL+3(1.0000))

x=0.3642+-0.00099

y=0.4003+-0.0015

z=0.6093+-0.0015

TDS=0

24 0.2094 -0.0587 0.0456 E=(AL+3(1.0000))

x=0.2094+-0.0030

y=-0.0587+-0.0043

z=0.0456+-0.0042

TDS=0.238+-0.036

24 0.2920 0.2745 0.1459 E=(AL+3(1.0000))

x=0.2920+-0.0013

y=0.2745+-0.0013

z=0.1459+-0.0013

TDS=0.0429+-0.0074

8 0.2650 0.2650 0.2650 E=(O-2(1.0000))

x=0.265000

TDS=0.500000

24 0.1543 -0.0662 -0.0179 E=(O-2(1.0000))

x=0.1543+-0.0062

y=-0.0662+-0.0051

z=-0.0179+-0.0072

TDS=0.319+-0.078

24 0.6536 -0.1162 0.6362 E=(O-2(1.0000))

x=0.6536+-0.0016

y=-0.1162+-0.0016

z=0.6362+-0.0017

TDS=0

24 0.1078 0.4425 0.4480 E=(O-2(1.0000))

x=0.1078+-0.0017

y=0.4425+-0.0024

z=0.4480+-0.0018

TDS=0

24 0.0671 0.3226 0.1959 E=(O-2(1.0000))

x=0.0671+-0.0019

y=0.3226+-0.0016

z=0.1959+-0.0019

TDS=0.011+-0.011

24 0.4793 -0.1588 0.1455 E=(O-2(1.0000))

x=0.4793+-0.0019

y=-0.1588+-0.0018

z=0.1455+-0.0026

TDS=0.023+-0.011

24 -0.0808 0.3313 0.2813 E=(O-2(1.0000))

x=-0.0808+-0.0023

y=0.3313+-0.0031

z=0.2813+-0.0027

TDS=0.045+-0.014

24 0.9039 -0.1963 0.2850 E=(O-2(1.0000))

x=0.9039+-0.0017

y=-0.1963+-0.0019

z=0.2850+-0.0015

TDS=0

24 0.5245 0.0543 0.3420 E=(O-2(1.0000))

x=0.5245+-0.0023

y=0.0543+-0.0023

z=0.3420+-0.0017

TDS=0

24 0.1394 0.0946 0.2024 E=(O-2(1.0000))

x=0.1394+-0.0024

y=0.0946+-0.0019

z=0.2024+-0.0016

TDS=0.0243+-0.0091

24 0.2472 -0.1009 0.3794 E=(O-2(1.0000))

x=0.2472+-0.0027

y=-0.1009+-0.0029

z=0.3794+-0.0033

TDS=0.055+-0.017

24 0.1246 0.3940 0.2380 E=(O-2(1.0000))

x=0.1246+-0.0016

y=0.3940+-0.0020

z=0.2380+-0.0018

TDS=0.001+-0.011

24 0.4181 0.0159 0.2698 E=(O-2(1.0000))

x=0.4181+-0.0020

y=0.0159+-0.0020

z=0.2698+-0.0021

TDS=0.017+-0.012

24 0.3222 0.0535 0.1241 E=(O-2(1.0000))

x=0.3222+-0.0015

y=0.0535+-0.0014

z=0.1241+-0.0018

TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189

HermannMauguin=P-62m

XrayDensity=2.005

Rphase=7.01%

UNIT=NM

A=0.52920+-0.00019

C=1.50000

B1=0.0150000

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=21.2207

GrainSize(0,0,1)=21.2207

my=0.0045086+-0.0000032

pAl=1.00000

GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00379775

Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))

TDS=0.026+-0.011

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))

TDS=0.200000

Anhang

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.034+-0.028

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.977
Rphase=8.45%
UNIT=NM
A=0.304480+-0.000094
C=2.29042+-0.00083
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0043770+-0.0000028
pAl=0.250000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00503264
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.0454+-0.0090

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.065+-0.010

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.145+-0.018

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.869
Rphase=14.16%
UNIT=NM
A=0.30755+-0.00058
C=2.58000
B1=0.0100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(0,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.009737+-0.000037
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000712+-0.000040
Atomic positions for phase LDHSO4

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))
TDS=0.150000

6 0.0000 0.0000 0.3660 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.038+-0.035

18 0.0650 -0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

18 -0.0650 0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6 0.0000 0.0000 0.1069 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.2262 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1658 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

6 0.0000 0.0000 0.1673 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase Greenrust

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.337
Rphase=8.80%
UNIT=NM
A=0.32180+-0.00014
C=2.3740+-0.0013
B1=0.0050000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.040645+-0.000035
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000299643
Atomic positions for phase Greenrust

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.3750 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.123+-0.054

18 0.1000 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

18 0.2500 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.795
Rphase=7.58%
UNIT=NM
A=1.05204+-0.00065
B=0.30198+-0.00014
C=1.0340+-0.0016
BETA=89.0000
B1=0.0152000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=20.9414
GrainSize(0,1,0)=20.9414
GrainSize(0,0,1)=20.9414
my=0.072263+-0.000099
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00134418
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0048+-0.0086

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase UAl4

SpacegroupNo=74
HermannMauguin=I2_1/m2_1/m2_1/a
XrayDensity=6.095
Rphase=9.22%
UNIT=NM
A=0.43981+-0.00030
B=0.62425+-0.00043
C=1.37312+-0.00095
B1=0.00279+-0.00099
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=114+-41
GrainSize(0,1,0)=114+-41
GrainSize(0,0,1)=114+-41
my=0.13020+-0.00011

Anhang

GEWICHT=0.000081+-0.000016
Atomic positions for phase UAl4

4 0.0000 0.0000 0.5000 E=(AL(1.0000))
TDS=0

4 0.0000 0.2500 0.8903 E=(AL(1.0000))
TDS=0.05+-0.12

8 0.0000 0.9690 0.3119 E=(AL(1.0000))
TDS=0

4 0.0000 0.2500 0.1139 E=(U(1.0000))
TDS=0.049+-0.026

Local parameters and GOALs for phase Goethite

SpacegroupNo=62
HermannMauguin=P2_1/b2_1/n2_1/m
XrayDensity=4.134
Rphase=7.88%
UNIT=NM
A=0.46013+-0.00031
B=0.99810+-0.00088
C=0.30733+-0.00026
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,1,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.081095+-0.000079
GEWICHT=0.000250+-0.000027
Atomic positions for phase Goethite

4 0.0489 0.8537 0.2500 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.7057 0.1991 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000

4 0.1987 0.0530 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000

Local parameters and GOALs for phase Lepidokrokit

SpacegroupNo=63
HermannMauguin=C2/m2/c2_1/m
XrayDensity=3.982
Rphase=10.90%
UNIT=NM
A=0.31001+-0.00020
B=1.23029+-0.00097
C=0.38420+-0.00026
B1=0.0019+-0.0010
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=168+-89
GrainSize(0,1,0)=168+-89
GrainSize(0,0,1)=168+-89
my=0.078113+-0.000073
GEWICHT=0.000094+-0.000019
Atomic positions for phase Lepidokrokit

4 0.0000 0.1778 0.2500 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.019+-0.027

4 0.0000 0.2889 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.120000

4 0.0000 0.0738 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.670
Rphase=6.62%
UNIT=NM
A=0.325069+-0.000028
C=0.520801+-0.000046
B1=0.001561+-0.000092
k1=0.32+-0.24
GrainSize(1,0,0)=236.1+-5.8
GrainSize(0,1,0)=236.1+-5.8
GrainSize(0,0,1)=236.1+-5.8

my=0.0276548+-0.0000071
GEWICHT=0.003339+-0.000041
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00575+-0.00060

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0154+-0.0027

System UAl_x-Al in Lauge 2, Isopropanol, > 63 µm – 200 CPS:

Rp=1.09% Rpb=33.35% R=1.45% Rwp=1.43% Rexp=1.95%
Durbin-Watson d=0.80
l-rho=6.12%

Global parameters and GOALs

Lesukit1/denom=0.358+-0.026
LDH3R/denom=0.210+-0.016
LDHSO4/denom=0.0475+-0.0039
Greenrust/denom=0.0261+-0.0030
Akaganeite/denom=0.0472+-0.0053
UAl4/denom=0.0144+-0.0014
Iron/denom=0.0201+-0.0024
LDH2H/denom=0.167+-0.020
LDHNoIL/denom=0.0163+-0.0018
Zincite/denom=0.0923+-0.0045
amorph=0.379+-0.034
EPS1=0.00003+-0.00079
EPS2=-0.00074+-0.00074

Local parameters and GOALs for phase Lesukit1

SpacegroupNo=197
HermannMauguin=I23
XrayDensity=2.116
Rphase=1.48%
UNIT=NM
A=1.98120+-0.00051
B1=0.00200000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=159.155
GrainSize(3,2,1)=159.155
GrainSize(2,1,1)=159.155
my=0.0087225+-0.0000068
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.00425512
Atomic positions for phase Lesukit1

8 0.1204 0.1204 0.1204 E=(CL-1(0.5000))
x=0.120+-0.022
TDS=0.18+-0.22

8 0.5401 0.5401 0.5401 E=(CL-1(0.5000))
x=0.5401+-0.0065
TDS=0.007+-0.048

12 0.1616 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.162+-0.028
TDS=0.27+-0.16

12 0.3280 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.3280+-0.0066
TDS=0.025+-0.023

12 0.0602 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.060+-0.020
TDS=0.45+-0.30

12 0.3784 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.378+-0.016
TDS=0.25+-0.18

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.500000

24 0.3704 0.3165 0.3890 E=(AL+3(1.0000))
x=0.3704+-0.0062
y=0.3165+-0.0044
z=0.3890+-0.0044
TDS=0.024+-0.021

24 0.0742 0.2701 0.5053 E=(AL+3(1.0000))
x=0.0742+-0.0046
y=0.2701+-0.0037
z=0.5053+-0.0052

Anhang

TDS=0.008+-0.017

24 0.1910 0.0328 0.1973 E=(AL+3(1.0000))
x=0.1910+-0.0049
y=0.0328+-0.0056
z=0.1973+-0.0058
TDS=0.026+-0.023

24 0.2276 0.3424 0.2319 E=(AL+3(1.0000))
x=0.2276+-0.0040
y=0.3424+-0.0050
z=0.2319+-0.0046
TDS=0.013+-0.020

8 0.2650 0.2650 0.2650 E=(O-2(1.0000))
x=0.265000
TDS=0.500000

24 0.3488 0.0198 0.2507 E=(O-2(1.0000))
x=0.349+-0.011
y=0.0198+-0.0100
z=0.251+-0.011
TDS=0.033+-0.059

24 0.5848 0.0834 0.0691 E=(O-2(1.0000))
x=0.5848+-0.0085
y=0.0834+-0.0088
z=0.0691+-0.0076
TDS=0

24 0.2276 0.4681 0.4602 E=(O-2(1.0000))
x=0.2276+-0.0082
y=0.4681+-0.0085
z=0.4602+-0.0078
TDS=0.008+-0.034

24 0.1323 0.2934 0.3622 E=(O-2(1.0000))
x=0.1323+-0.0077
y=0.2934+-0.0073
z=0.3622+-0.0083
TDS=0.001+-0.035

24 0.4356 0.1209 0.1366 E=(O-2(1.0000))
x=0.4356+-0.0081
y=0.1209+-0.0076
z=0.1366+-0.0079
TDS=0

24 0.1212 0.3187 0.2880 E=(O-2(1.0000))
x=0.1212+-0.0071
y=0.3187+-0.0080
z=0.2880+-0.0090
TDS=0

24 0.5324 0.3607 0.1311 E=(O-2(1.0000))
x=0.5324+-0.0078
y=0.3607+-0.0072
z=0.1311+-0.0083
TDS=0

24 0.4239 0.2339 0.1974 E=(O-2(1.0000))
x=0.424+-0.012
y=0.234+-0.013
z=0.1974+-0.0083
TDS=0.036+-0.063

24 0.0702 0.2122 0.3204 E=(O-2(1.0000))
x=0.0702+-0.0076
y=0.2122+-0.0100
z=0.3204+-0.0080
TDS=0

24 0.1934 0.2017 0.1263 E=(O-2(1.0000))
x=0.1934+-0.0072
y=0.2017+-0.0075
z=0.1263+-0.0074
TDS=0

24 0.2290 0.1196 0.3079 E=(O-2(1.0000))
x=0.2290+-0.0081
y=0.1196+-0.0080
z=0.3079+-0.0071
TDS=0.002+-0.037

24 0.1290 0.1532 0.2947 E=(O-2(1.0000))
x=0.129+-0.014
y=0.153+-0.011
z=0.295+-0.011

TDS=0.039+-0.059

24 -0.1433 -0.0988 0.2300 E=(O-2(1.0000))
x=-0.1433+-0.0074
y=-0.0988+-0.0072
z=0.2300+-0.0072
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.079
Rphase=1.69%
UNIT=NM
A=0.30430+-0.00017
C=2.2882+-0.0012
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.009656+-0.000012
pAl=0.125000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00249304
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.1250),FE+3(0.1250))
TDS=0.031+-0.012

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.033+-0.015

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.194+-0.031

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.927
Rphase=1.81%
UNIT=NM
A=0.30178+-0.00017
C=2.5986+-0.0018
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,1,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.010041+-0.000013
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000563+-0.000039
Atomic positions for phase LDHSO4

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3660 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18 0.0650 -0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

18 -0.0650 0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6 0.0000 0.0000 0.1069 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6 0.0000 0.0000 0.2262 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1658 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

6 0.0000 0.0000 0.1673 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase Greenrust

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m

Anhang

XrayDensity=2.417
Rphase=1.62%
UNIT=NM
A=0.31701+-0.00017
C=2.36500
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.042042+-0.000046
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000302210
Atomic positions for phase Greenrust

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.3750 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.086+-0.048

18 0.1000 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

18 0.2500 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.699
Rphase=1.43%
UNIT=NM
A=1.0578+-0.0011
B=0.302100
C=1.0544+-0.0012
BETA=89.76+-0.11
B1=0.0108+-0.0025
k1=0
GrainSize(1,0,0)=39.1+-9.0
GrainSize(0,1,0)=39.1+-9.0
GrainSize(0,0,1)=39.1+-9.0
my=0.070444+-0.000078
GEWICHT=0.000537+-0.000056
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase UA14

SpacegroupNo=74
HermannMauguin=I2_1/m2_1/m2_1/a
XrayDensity=6.100
Rphase=1.50%
UNIT=NM
A=0.43960+-0.00016
B=0.62504+-0.00022
C=1.37083+-0.00049
B1=0.00330+-0.00063
k1=0.100000
GrainSize(1,0,0)=121+-23
GrainSize(0,1,0)=121+-23
GrainSize(0,0,1)=121+-23
my=0.13032+-0.00011
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000156792
Atomic positions for phase UA14

4 0.0000 0.0000 0.5000 E=(AL(1.0000))

TDS=0.0200000

4 0.0000 0.2500 0.8903 E=(AL(1.0000))
TDS=0.0200000

8 0.0000 0.9690 0.3119 E=(AL(1.0000))
TDS=0.0200000

4 0.0000 0.2500 0.1139 E=(U(1.0000))
TDS=0.0096+-0.0056

Local parameters and GOALs for phase Iron

SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.870
Rphase=1.95%
UNIT=NM
A=0.286697+-0.000075
B1=0.00300000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=106.103
my=0.23768+-0.00019
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000202799
Atomic positions for phase Iron

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE(1.0000))
TDS=0.0193+-0.0057

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=2.011
Rphase=1.45%
UNIT=NM
A=0.52833+-0.00021
C=1.50000
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0045235+-0.0000036
pAl=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00199359
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.02+-0.15

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.03+-0.31

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

Local parameters and GOALs for phase LDHNoIL

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.339
Rphase=3.03%
UNIT=NM
A=0.35646+-0.00012
C=1.70013+-0.00077
B1=0.00000100000
k1=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=420906
GrainSize(0,1,0)=420906
GrainSize(0,0,1)=420906
my=0.045888+-0.000042
pO=1.00000
GEWICHT=0.000188+-0.000019
Atomic positions for phase LDHNoIL

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+2(1.0000))

Anhang

TDS=0.100000	x=0.0850+-0.0073 TDS=0.028+-0.030
6 0.0000 0.0000 0.2763 E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000)) TDS=0.100000	12 0.3924 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000)) x=0.392+-0.035 TDS=0.500000
Local parameters and GOALS for phase Zincite ***** SpacegroupNo=186 HermannMauguin=P6_3mc XrayDensity=5.674 Rphase=1.72% UNIT=NM A=0.324980+-0.000082 C=0.52066+-0.00013 B1=0.001080+-0.000047 k1=1.00000 GrainSize(1,0,0)=295+-13 GrainSize(0,1,0)=295+-13 GrainSize(0,0,1)=295+-13 my=0.027678+-0.000021 GEWICHT=-0.001081+-0.000020 Atomic positions for phase Zincite -----	8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000)) TDS=0.500000
2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000)) TDS=0.0097+-0.0010	24 0.3549 0.3964 0.5024 E=(AL+3(1.0000)) x=0.3549+-0.0091 y=0.396+-0.010 z=0.5024+-0.0092 TDS=0.069+-0.042
2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000)) TDS=0.0164+-0.0046	24 0.0685 0.2904 0.5156 E=(AL+3(1.0000)) x=0.0685+-0.0095 y=0.2904+-0.0075 z=0.516+-0.010 TDS=0.079+-0.056
	24 0.6298 0.1383 0.2940 E=(AL+3(1.0000)) x=0.6298+-0.0067 y=0.1383+-0.0072 z=0.2940+-0.0077 TDS=0.030+-0.028
	24 0.2375 0.3436 0.2272 E=(AL+3(1.0000)) x=0.2375+-0.0061 y=0.3436+-0.0055 z=0.2272+-0.0052 TDS=0.019+-0.023
Rp=0.78% Rpb=33.52% R=1.04% Rwp=1.03% Rexp=1.65% Durbin-Watson d=0.81 l-rho=5.86%	8 0.2904 0.2904 0.2904 E=(O-2(1.0000)) x=0.290+-0.037 TDS=0.500000
Global parameters and GOALS ***** Lesukit1/denom=0.328+-0.027 LDH3R/denom=0.222+-0.021 LDHSO4/denom=0.0476+-0.0048 Greenrust/denom=0.0260+-0.0036 Akaganeite/denom=0.0448+-0.0077 UAl4/denom=0.0158+-0.0018 Iron/denom=0.0207+-0.0027 LDH2H/denom=0.186+-0.022 LDHNoL/denom=0.0166+-0.0022 Zincite/denom=0.0928+-0.0056 amorph=0.383+-0.041 EPS1=0.00037+-0.00092 EPS2=-0.00106+-0.00087	24 -0.0918 0.0693 0.3613 E=(O-2(1.0000)) x=-0.0918+-0.0089 y=0.0693+-0.0091 z=0.3613+-0.0073 TDS=0.008+-0.042
Local parameters and GOALS for phase Lesukit1 *****	24 0.6001 0.1678 0.0722 E=(O-2(1.0000)) x=0.600+-0.012 y=0.1678+-0.0085 z=0.0722+-0.0095 TDS=0.005+-0.046
SpacegroupNo=197 HermannMauguin=I23 XrayDensity=2.117 Rphase=1.06% UNIT=NM A=1.98102+-0.00060 B1=0.00200000 k1=1.00000 GrainSize(1,0,0)=159.155 GrainSize(3,2,1)=159.155 GrainSize(2,1,1)=159.155 my=0.0087248+-0.0000080 GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.00385706 Atomic positions for phase Lesukit1 -----	24 0.2676 0.3925 0.5612 E=(O-2(1.0000)) x=0.2676+-0.0090 y=0.3925+-0.0096 z=0.5612+-0.0084 TDS=0
8 0.0395 0.0395 0.0395 E=(CL-1(0.5000)) x=0.04+-0.22 TDS=0.0+-2.5	24 0.1398 0.1977 0.3788 E=(O-2(1.0000)) x=0.1398+-0.0090 y=0.1977+-0.0100 z=0.3788+-0.0091 TDS=0
8 0.5400 0.5400 0.5400 E=(CL-1(0.5000)) x=0.54+-0.21 TDS=0.0+-2.2	24 0.5975 0.0729 0.2125 E=(O-2(1.0000)) x=0.5975+-0.0096 y=0.0729+-0.0084 z=0.2125+-0.0088 TDS=0
12 0.1659 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000)) x=0.1659+-0.0069 TDS=0.021+-0.022	24 0.1038 0.2994 0.2529 E=(O-2(1.0000)) x=0.1038+-0.0080 y=0.2994+-0.0098 z=0.2529+-0.0085 TDS=0
12 0.3411 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000)) x=0.3411+-0.0049 TDS=0	24 0.6930 0.3121 0.1979 E=(O-2(1.0000)) x=0.693+-0.012 y=0.3121+-0.0099 z=0.198+-0.011 TDS=0.020+-0.045
12 0.0850 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))	24 0.3989 0.3059 0.0505 E=(O-2(1.0000)) x=0.3989+-0.0090 y=0.3059+-0.0076 z=0.0505+-0.0076 TDS=0
	24 0.0065 0.2569 0.3437 E=(O-2(1.0000)) x=0.006+-0.010

Anhang

```
y=0.2569+-0.0089
z=0.3437+-0.0083
TDS=0

24 0.1543 0.1489 0.2106 E=(O-2(1.0000))
x=0.1543+-0.0088
y=0.1489+-0.0083
z=0.2106+-0.0077
TDS=0

24 0.1254 0.1386 0.3045 E=(O-2(1.0000))
x=0.1254+-0.0091
y=0.139+-0.010
z=0.3045+-0.0092
TDS=0

24 0.0543 0.2183 0.2293 E=(O-2(1.0000))
x=0.054+-0.010
y=0.2183+-0.0083
z=0.2293+-0.0093
TDS=0

24 -0.0604 -0.0905 0.1876 E=(O-2(1.0000))
x=-0.0604+-0.0096
y=-0.0905+-0.0082
z=0.1876+-0.0074
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDH3R
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.088
Rphase=1.28%
UNIT=NM
A=0.30360+-0.00021
C=2.2883+-0.0014
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.009700+-0.000014
pAl=0.125000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00260273
Atomic positions for phase LDH3R
-----
3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.1250),FE+3(0.1250))
TDS=0.038+-0.018

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.033+-0.020

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.200+-0.040

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.929
Rphase=1.32%
UNIT=NM
A=0.30178+-0.00020
C=2.5962+-0.0021
B1=0.0050000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,1,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.010050+-0.000015
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000559+-0.000049
Atomic positions for phase LDHSO4
-----
3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3660 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18 0.0650 -0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

18 -0.0650 0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6 0.0000 0.0000 0.1069 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.2+-1.7

6 0.0000 0.0000 0.2262 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1658 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

6 0.0000 0.0000 0.1673 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase Greenrust
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.416
Rphase=1.17%
UNIT=NM
A=0.31704+-0.00020
C=2.36500
B1=0.0050000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.042034+-0.000054
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000298103
Atomic positions for phase Greenrust
-----
3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.3750 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.079+-0.055

18 0.1000 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

18 0.2500 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite
*****
SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.700
Rphase=1.07%
UNIT=NM
A=1.0577+-0.0012
B=0.302100
C=1.0541+-0.0012
BETA=89.74+-0.11
B1=0.0093+-0.0027
k1=0
GrainSize(1,0,0)=46+-13
GrainSize(0,1,0)=46+-13
GrainSize(0,0,1)=46+-13
my=0.070467+-0.000092
GEWICHT=0.000504+-0.000083
Atomic positions for phase Akaganeite
-----
4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.003+-0.017

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000
```

Anhang

Local parameters and GOALs for phase UA14

SpacegroupNo=74
HermannMauguin=I2_1/m2_1/m2_1/a
XrayDensity=6.103
Rphase=1.10%
UNIT=NM
A=0.43962+-0.00021
B=0.62500+-0.00029
C=1.37027+-0.00062
B1=0.00415+-0.00086
k1=0.10000
GrainSize(1,0,0)=96+-20
GrainSize(0,1,0)=96+-20
GrainSize(0,0,1)=96+-20
my=0.13038+-0.00013
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000169937
Atomic positions for phase UA14

4 0.0000 0.0000 0.5000 E=(AL(1.0000))
TDS=0.020000

4 0.0000 0.2500 0.8903 E=(AL(1.0000))
TDS=0.020000

8 0.0000 0.9690 0.3119 E=(AL(1.0000))
TDS=0.011+-0.034

4 0.0000 0.2500 0.1139 E=(U(1.0000))
TDS=0.0111+-0.0072

Local parameters and GOALs for phase Iron

SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.872
Rphase=1.43%
UNIT=NM
A=0.286680+-0.000088
B1=0.00300000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=106.103
my=0.23772+-0.00022
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000206487
Atomic positions for phase Iron

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE(1.0000))
TDS=0.0186+-0.0067

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=1.971
Rphase=1.15%
UNIT=NM
A=0.52787+-0.00021
C=1.53300
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0044338+-0.0000035
pAl=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00219473
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.02+-0.15

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.03+-0.30

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

Local parameters and GOALs for phase LDHNoIL

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.339
Rphase=2.20%
UNIT=NM
A=0.35650+-0.00014
C=1.69991+-0.00090
B1=0.00000100000
k1=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=420906
GrainSize(0,1,0)=420906
GrainSize(0,0,1)=420906
my=0.045884+-0.000050
pO=1.00000
GEWICHT=0.000190+-0.000023
Atomic positions for phase LDHNoIL

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+2(1.0000))
TDS=0.100000

6 0.0000 0.0000 0.2763 E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.676
Rphase=1.36%
UNIT=NM
A=0.324943+-0.000096
C=0.52060+-0.00016
B1=0.001096+-0.000054
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=290+-14
GrainSize(0,1,0)=290+-14
GrainSize(0,0,1)=290+-14
my=0.027687+-0.000025
GEWICHT=0.001076+-0.000027
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.0092+-0.0012

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0107+-0.0054

System UAl_x-Al in Lauge 2, Isopropanol, > 63 µm – 400 CPS:

Rp=0.60% Rpb=33.28% R=0.80% Rwp=0.79% Rexp=1.46%
Durbin-Watson d=0.83
l-rho=5.52%

Global parameters and GOALs

Lesukit1/denom=0.414+-0.038
LDH3R/denom=0.195+-0.022
LDHSO4/denom=0.0435+-0.0049
Greenrust/denom=0.0307+-0.0042
Akagancite/denom=0.0381+-0.0096
UAl4/denom=0.0153+-0.0021
Iron/denom=0.0167+-0.0026
LDH2H/denom=0.144+-0.023
LDHNoIL/denom=0.0171+-0.0023
Zincite/denom=0.0855+-0.0060
amorph=0.325+-0.051
EPS1=0.0013+-0.0011
EPS2=0.0020+-0.0010

Local parameters and GOALs for phase Lesukit1

SpacegroupNo=197
HermannMauguin=I23
XrayDensity=2.118
Rphase=0.83%
UNIT=NM
A=1.98076+-0.00069
B1=0.00200000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=159.155
GrainSize(3,2,1)=159.155
GrainSize(2,1,1)=159.155
my=0.0087282+-0.0000091

Anhang

GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.00541787
Atomic positions for phase Lesukit1

8 0.1567 0.1567 0.1567 E=(CL-1(0.5000))
x=0.1567+-0.0078
TDS=0

8 0.6694 0.6694 0.6694 E=(CL-1(0.5000))
x=0.669+-0.058
TDS=0.500000

12 0.1517 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.152+-0.013
TDS=0.085+-0.081

12 0.3048 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.3048+-0.0098
TDS=0.079+-0.055

12 0.0788 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.079+-0.012
TDS=0.18+-0.14

12 0.3784 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.378+-0.013
TDS=0.16+-0.14

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.500000

24 0.4400 0.2460 0.3670 E=(AL+3(1.0000))
x=0.4400+-0.0061
y=0.2460+-0.0064
z=0.3670+-0.0060
TDS=0.026+-0.028

24 0.0379 0.2937 0.4624 E=(AL+3(1.0000))
x=0.038+-0.011
y=0.2937+-0.0097
z=0.4624+-0.0093
TDS=0.070+-0.058

24 0.0702 0.1519 0.1665 E=(AL+3(1.0000))
x=0.0702+-0.0067
y=0.1519+-0.0053
z=0.1665+-0.0063
TDS=0.026+-0.028

24 0.2639 0.2961 0.2167 E=(AL+3(1.0000))
x=0.2639+-0.0057
y=0.2961+-0.0068
z=0.2167+-0.0073
TDS=0.030+-0.033

8 0.2650 0.2650 0.2650 E=(O-2(1.0000))
x=0.265000
TDS=0.500000

24 0.3672 0.0457 0.1107 E=(O-2(1.0000))
x=0.367+-0.012
y=0.046+-0.014
z=0.111+-0.015
TDS=0.044+-0.064

24 0.5816 0.1730 0.3590 E=(O-2(1.0000))
x=0.5816+-0.0087
y=0.1730+-0.0076
z=0.3590+-0.0094
TDS=0

24 0.1984 0.2720 0.5927 E=(O-2(1.0000))
x=0.1984+-0.0095
y=0.2720+-0.0092
z=0.5927+-0.0084
TDS=0

24 -0.1442 0.1553 0.4951 E=(O-2(1.0000))
x=-0.1442+-0.0083
y=0.1553+-0.0085
z=0.495+-0.011
TDS=0

24 0.3955 0.2216 0.2220 E=(O-2(1.0000))
x=0.3955+-0.0097
y=0.2216+-0.0083
z=0.2220+-0.0084
TDS=0

24 0.0220 0.1973 0.3289 E=(O-2(1.0000))
x=0.0220+-0.0089
y=0.197+-0.010
z=0.3289+-0.0079
TDS=0.003+-0.038

24 0.8017 0.1892 0.4341 E=(O-2(1.0000))
x=0.8017+-0.0099
y=0.1892+-0.0094
z=0.4341+-0.0078
TDS=0

24 0.4163 0.3385 0.1690 E=(O-2(1.0000))
x=0.416+-0.010
y=0.3385+-0.0093
z=0.169+-0.011
TDS=0.012+-0.052

24 0.0834 0.1431 0.2780 E=(O-2(1.0000))
x=0.0834+-0.0097
y=0.1431+-0.0093
z=0.278+-0.012
TDS=0

24 0.2373 0.1877 0.2520 E=(O-2(1.0000))
x=0.237+-0.018
y=0.1877+-0.0097
z=0.252+-0.016
TDS=0.037+-0.069

24 0.2561 0.0058 0.3369 E=(O-2(1.0000))
x=0.2561+-0.0099
y=0.0058+-0.0088
z=0.3369+-0.0071
TDS=0

24 0.0040 0.1670 0.2385 E=(O-2(1.0000))
x=0.004+-0.015
y=0.167+-0.013
z=0.238+-0.016
TDS=0.049+-0.069

24 -0.1654 0.0113 0.1171 E=(O-2(1.0000))
x=-0.165+-0.010
y=0.0113+-0.0083
z=0.1171+-0.0070
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.073
Rphase=0.96%
UNIT=NM
A=0.30491+-0.00022
C=2.2853+-0.0016
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=-0.009629+-0.000015
pAl=0.125000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00254631
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.1250),FE+3(0.1250))
TDS=0.034+-0.017

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.024+-0.018

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.195+-0.041

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.933
Rphase=1.05%
UNIT=NM
A=0.30151+-0.00022
C=2.5949+-0.0024

Anhang

```

BI=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,1,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.010073+-0.000017
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000569+-0.000055
Atomic positions for phase LDHSO4
-----
  3      0.0000      0.0000      0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))
TDS=0.0150000

  6      0.0000      0.0000      0.3660      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

 18      0.0650 -0.0650      0.4810      E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

 18      -0.0650      0.0650      0.4810      E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

  6      0.0000      0.0000      0.1069      E=(O-2(0.0478))
TDS=0.2+-1.7

  6      0.0000      0.0000      0.2262      E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

  6      0.0000      0.0000      0.1658      E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

  6      0.0000      0.0000      0.1673      E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase Greenrust
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.416
Rphase=1.00%
UNIT=NM
A=0.31706+-0.00029
C=2.36500
BI=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,1,0)=63.6620
my=0.042029+-0.000076
GEWICHT=0.000393+-0.000048
Atomic positions for phase Greenrust
-----
  3      0.0000      0.0000      0.0000      E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.064+-0.032

  6      0.0000      0.0000      0.3750      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.076+-0.071

 18      0.1000      0.0000      0.5000      E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

 18      0.2500      0.0000      0.5000      E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite
*****
SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.702
Rphase=0.79%
UNIT=NM
A=1.0575+-0.0016
B=0.302100
C=1.0539+-0.0016
BETA=89.78+-0.15
BI=0.009+-0.011
k1=0.3+-4.6
GrainSize(1,0,0)=43+-14
GrainSize(0,1,0)=43+-14
GrainSize(0,0,1)=43+-14
my=0.07050+-0.00011
GEWICHT=0.00048+-0.00012
Atomic positions for phase Akaganeite
-----
  4      0.8580      0.0000      0.3410      E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

  4      0.3390      0.0000      0.1410      E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

  4      0.6630      0.0000      0.2900      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

  4      0.6570      0.0000      0.0300      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  4      0.2930      0.0000      0.3570      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  4      0.0390      0.0000      0.3320      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  2      0.0000      0.0000      0.0000      E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase UA14
*****
SpacegroupNo=74
HermannMauguin=I2_1/m2_1/m2_1/a
XrayDensity=6.110
Rphase=0.80%
UNIT=NM
A=0.43937+-0.00028
B=0.62475+-0.00041
C=1.36991+-0.00093
BI=0.0064+-0.0014
k1=0.100000
GrainSize(1,0,0)=62+-13
GrainSize(0,1,0)=62+-13
GrainSize(0,0,1)=62+-13
my=0.13054+-0.00016
GEWICHT=0.000184+-0.000023
Atomic positions for phase UA14
-----
  4      0.0000      0.0000      0.5000      E=(AL(1.0000))
TDS=0.0200000

  4      0.0000      0.2500      0.8903      E=(AL(1.0000))
TDS=0.0200000

  8      0.0000      0.9690      0.3119      E=(AL(1.0000))
TDS=0.0200000

  4      0.0000      0.2500      0.1139      E=(U(1.0000))
TDS=0.0087+-0.0072

Local parameters and GOALs for phase Iron
*****
SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.883
Rphase=1.13%
UNIT=NM
A=0.28654+-0.00010
BI=0.00300000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=106.103
my=0.23807+-0.00025
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000186018
Atomic positions for phase Iron
-----
  2      0.0000      0.0000      0.0000      E=(FE(1.0000))
TDS=0.0163+-0.0071

Local parameters and GOALs for phase LDH2H
*****
SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=1.981
Rphase=0.87%
UNIT=NM
A=0.52658+-0.00025
C=1.53300
BI=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,1,0)=21.2207
my=0.0044556+-0.0000041
pAl=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00189036
Atomic positions for phase LDH2H
-----
```

Anhang

-----					LDHNoIL/denom=0.0166+-0.0025				
4	0.3333	0.6667	0.2430	E=(MG+2(1.0000))	Zincite/denom=0.0912+-0.0066				
TDS=0.02+-0.16					amorph=0.371+-0.050				
2	0.0000	0.0000	0.2590	E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))	EPS1=0.0012+-0.0012				
TDS=0.02+-0.30					EPS2=-0.0019+-0.0011				
6	0.6510	0.0000	0.3250	E=(O-2(1.0000))	Local parameters and GOALS for phase Lesukit1				
TDS=0.0200000					*****				
6	0.3180	0.0000	0.1900	E=(O-2(1.0000))	SpacegroupNo=197				
TDS=0.0200000					HermannMauguin=I23				
3	0.2440	0.0000	0.0000	E=(O-2(1.0000))	XrayDensity=2.118				
TDS=0.700000					Rphase=0.69%				
3	0.5980	0.0000	0.5000	E=(O-2(1.0000))	UNIT=NM				
TDS=0.700000					A=1.98059+-0.00077				
					B1=0.00200000				
					k1=1.00000				
					GrainSize(1,0,0)=159.155				
					GrainSize(3,2,1)=159.155				
					GrainSize(2,1,1)=159.155				
					my=0.008731+-0.000010				
					GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.00417264				
Local parameters and GOALS for phase LDHNoIL					Atomic positions for phase Lesukit1				
*****					-----				
SpacegroupNo=166					8	0.1482	0.1482	0.1482	E=(CL-1(0.5000))
HermannMauguin=R-32/m					x=0.148+-0.024				
XrayDensity=2.325					TDS=0.09+-0.22				
Rphase=1.29%					8	0.4645	0.4645	0.4645	E=(CL-1(0.5000))
UNIT=NM					x=0.465+-0.013				
A=0.35760+-0.00015					TDS=0.03+-0.13				
C=1.69916+-0.00096					12	0.1113	0.0000	0.0000	E=(CL-1(1.0000))
B1=0.00000100000					x=0.111+-0.027				
k1=0.0100000					TDS=0.500000				
GrainSize(1,0,0)=420906					12	0.2972	0.0000	0.0000	E=(CL-1(1.0000))
GrainSize(0,1,0)=420906					x=0.297+-0.047				
GrainSize(0,0,1)=420906					TDS=0.500000				
my=0.045621+-0.000054					12	0.1034	0.5000	0.0000	E=(CL-1(1.0000))
pO=1.00000					x=0.103+-0.029				
GEWICHT=0.000218+-0.000025					TDS=0.26+-0.33				
Atomic positions for phase LDHNoIL					12	0.2393	0.5000	0.0000	E=(CL-1(1.0000))
-----					x=0.239+-0.049				
3	0.0000	0.0000	0.0000	E=(FE+2(1.0000))	TDS=0.500000				
TDS=0.100000					12	0.1034	0.5000	0.0000	E=(CL-1(1.0000))
6	0.0000	0.0000	0.2763	E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))	x=0.103+-0.029				
TDS=0.100000					TDS=0.26+-0.33				
					12	0.2393	0.5000	0.0000	E=(CL-1(1.0000))
					x=0.239+-0.049				
					TDS=0.500000				
Local parameters and GOALS for phase Zincite					8	0.2500	0.2500	0.2500	E=(AL+3(1.0000))
*****					TDS=0.500000				
SpacegroupNo=186					24	0.4068	0.2678	0.3291	E=(AL+3(1.0000))
HermannMauguin=P6_3mc					x=0.4068+-0.0062				
XrayDensity=5.682					y=0.2678+-0.0067				
Rphase=1.01%					z=0.3291+-0.0069				
UNIT=NM					TDS=0.008+-0.030				
A=0.32484+-0.00011					24	0.0737	0.3030	0.5188	E=(AL+3(1.0000))
C=0.52043+-0.00018					x=0.0737+-0.0090				
B1=0.001121+-0.000060					y=0.3030+-0.0075				
k1=1.00000					z=0.5188+-0.0071				
GrainSize(1,0,0)=284+-15					TDS=0.028+-0.038				
GrainSize(0,1,0)=284+-15					24	0.1468	0.1265	0.2984	E=(AL+3(1.0000))
GrainSize(0,0,1)=284+-15					x=0.1468+-0.0054				
my=0.027713+-0.000028					y=0.1265+-0.0057				
GEWICHT=0.001104+-0.000024					z=0.2984+-0.0061				
Atomic positions for phase Zincite					TDS=0.002+-0.023				
-----					24	0.2308	0.3048	0.1690	E=(AL+3(1.0000))
2	0.3333	0.6667	0.5000	E=(ZN+2(1.0000))	x=0.2308+-0.0078				
TDS=0.0106+-0.0014					y=0.3048+-0.0080				
2	0.3333	0.6667	0.8801	E=(O-2(1.0000))	z=0.1690+-0.0073				
TDS=0.0193+-0.0059					TDS=0.013+-0.032				
					8	0.3004	0.3004	0.3004	E=(O-2(1.0000))
					x=0.300+-0.012				
					TDS=0				
					24	0.2402	0.2403	-0.0738	E=(O-2(1.0000))
					x=0.240+-0.011				
					y=0.240+-0.013				
					z=-0.074+-0.012				
					TDS=0				
					24	0.5725	0.2728	0.1500	E=(O-2(1.0000))
					x=0.573+-0.013				
					y=0.273+-0.014				
					z=0.150+-0.016				
Global parameters and GOALS									

Lesukit1/denom=0.345+-0.040									
LDH3R/denom=0.203+-0.025									
LDHSO4/denom=0.0481+-0.0058									
Greenrust/denom=0.0338+-0.0050									
Akaganeite/denom=0.062+-0.013									
UAl4/denom=0.0144+-0.0021									
Iron/denom=0.0229+-0.0038									
LDH2H/denom=0.163+-0.026									

System UAl_x-Al in Lauge 2, Isopropanol, > 63 µm – 500 CPS:

Rp=0.50% Rpb=33.73% R=0.66% Rwp=0.66% Rexp=1.32%
Durbin-Watson d=0.80
l-rho=5.60%

Anhang

TDS=0.04+-0.11	3	0.0000	0.0000	0.0000
24 0.1532 0.2533 0.3943 E=(O-2(1.0000))	E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.1250),FE+3(0.1250))			
x=0.153+-0.013	TDS=0.033+-0.020			
y=0.253+-0.011	6	0.0000	0.0000	0.3763 E=(O-2(1.0000))
z=0.394+-0.012	TDS=0.035+-0.025			
TDS=0	18	0.1075	-0.1075	0.5003 E=(O-2(0.1666))
24 0.1565 0.1619 0.4696 E=(O-2(1.0000))	TDS=0.182+-0.049			
x=0.156+-0.014	Local parameters and GOALs for phase LDHSO4			
y=0.162+-0.015	*****			
z=0.470+-0.013	SpacegroupNo=166			
TDS=0.017+-0.054	HermannMauguin=R-32/m			
24 0.4597 0.0199 0.3234 E=(O-2(1.0000))	XrayDensity=1.931			
x=0.460+-0.012	Rphase=0.90%			
y=0.020+-0.011	UNIT=NM			
z=0.323+-0.015	A=0.30156+-0.00023			
TDS=0.014+-0.078	C=2.5968+-0.0026			
24 -0.0075 0.2319 0.1412 E=(O-2(1.0000))	B1=0.00500000			
x=-0.007+-0.012	k1=1.00000			
y=0.232+-0.012	GrainSize(1,0,0)=63.6620			
z=0.141+-0.010	GrainSize(0,1,0)=63.6620			
TDS=0	GrainSize(0,0,1)=63.6620			
24 0.7362 0.2945 0.1625 E=(O-2(1.0000))	my=0.010063+-0.000018			
x=0.736+-0.011	pAl=0.250000			
y=0.294+-0.014	GEWICHT=0.000581+-0.000059			
z=0.163+-0.013	Atomic positions for phase LDHSO4			
TDS=0.000+-0.053	3	0.0000	0.0000	0.0000
24 0.3406 0.2443 0.0971 E=(O-2(1.0000))	E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))			
x=0.341+-0.012	TDS=0.0150000			
y=0.244+-0.011	6	0.0000	0.0000	0.3660 E=(O-2(1.0000))
z=0.097+-0.011	TDS=0.0200000			
TDS=0.007+-0.061	18	0.0650	-0.0650	0.4810 E=(O-2(0.0478))
24 0.2475 0.1738 0.4932 E=(O-2(1.0000))	TDS=0.200000			
x=0.247+-0.012	18	-0.0650	0.0650	0.4810 E=(O-2(0.0478))
y=0.174+-0.010	TDS=0.200000			
z=0.493+-0.012	6	0.0000	0.0000	0.1069 E=(O-2(0.0478))
TDS=0	TDS=0.1+-1.4			
24 0.0867 0.1499 0.0778 E=(O-2(1.0000))	6	0.0000	0.0000	0.2262 E=(O-2(0.0478))
x=0.087+-0.011	TDS=0.0100000			
y=0.150+-0.012	6	0.0000	0.0000	0.1658 E=(S(0.0478))
z=0.078+-0.011	TDS=0.0700000			
TDS=0	6	0.0000	0.0000	0.1673 E=(S(0.0478))
24 0.2230 0.0971 0.2552 E=(O-2(1.0000))	TDS=0.0700000			
x=0.223+-0.012	Local parameters and GOALs for phase Greenrust			
y=0.097+-0.011	*****			
z=0.255+-0.013	SpacegroupNo=166			
TDS=0.002+-0.058	HermannMauguin=R-32/m			
24 -0.0623 0.1697 0.3773 E=(O-2(1.0000))	XrayDensity=2.417			
x=-0.062+-0.011	Rphase=0.83%			
y=0.170+-0.013	UNIT=NM			
z=0.377+-0.012	A=0.31701+-0.00031			
TDS=0	C=2.36500			
24 0.1378 -0.1328 0.3599 E=(O-2(1.0000))	B1=0.00500000			
x=0.138+-0.013	k1=1.00000			
y=-0.133+-0.012	GrainSize(1,0,0)=63.6620			
z=0.360+-0.011	GrainSize(0,1)=63.6620			
TDS=0	my=0.042043+-0.000084			
Local parameters and GOALs for phase LDH3R	GEWICHT=0.000400+-0.000055			
*****	Atomic positions for phase Greenrust			
SpacegroupNo=166	3	0.0000	0.0000	0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
HermannMauguin=R-32/m	TDS=0.086+-0.037			
XrayDensity=2.087	6	0.0000	0.0000	0.3750 E=(O-2(1.0000))
Rphase=0.79%	TDS=0.0220000			
UNIT=NM	18	0.1000	0.0000	0.5000 E=(O-2(0.0834))
A=0.30383+-0.00028	TDS=0.100000			
C=2.2867+-0.0018	18	0.2500	0.0000	0.5000 E=(O-2(0.0418))
B1=0.0150000	TDS=0.200000			
k1=1.00000	Local parameters and GOALs for phase Akaganeite			
GrainSize(1,0,0)=21.2207	*****			
GrainSize(1,1,0)=21.2207				
GrainSize(0,0,1)=21.2207				
my=0.009692+-0.000019				
pAl=0.125000				
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00245668				
Atomic positions for phase LDH3R				

Anhang

SpacegroupNo=12 HermannMauguin=112/m1 XrayDensity=3.707 Rphase=0.70% UNIT=NM A=1.0576+-0.0016 B=0.302100 C=1.0522+-0.0016 BETA=89.75+-0.19 BI=0.0124+-0.0039 k1=0 GrainSize(1,0,0)=34+-11 GrainSize(0,1,0)=34+-11 GrainSize(0,0,1)=34+-11 my=0.07060+-0.00013 GEWICHT=0.00071+-0.00015 Atomic positions for phase Akaganeite ----- 4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000)) TDS=0.038+-0.032 4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000)) TDS=0.00300000 4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000)) TDS=0.023+-0.098 4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000)) TDS=0.00300000 4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000)) TDS=0.00300000 4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000)) TDS=0.00300000 2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750)) TDS=0.0150000 Local parameters and GOALs for phase UA14 ***** SpacegroupNo=74 HermannMauguin=12_1/m2_1/m2_1/a XrayDensity=6.109 Rphase=0.70% UNIT=NM A=0.43939+-0.00024 B=0.62483+-0.00035 C=1.37008+-0.00079 BI=0.0037+-0.0010 k1=0.100000 GrainSize(1,0,0)=109+-30 GrainSize(0,1,0)=109+-30 GrainSize(0,0,1)=109+-30 my=0.13050+-0.00016 GEWICHT=0.000160+-0.000021 Atomic positions for phase UA14 ----- 4 0.0000 0.0000 0.5000 E=(AL(1.0000)) TDS=0.0200000 4 0.0000 0.2500 0.8903 E=(AL(1.0000)) TDS=0.0200000 8 0.0000 0.9690 0.3119 E=(AL(1.0000)) TDS=0.0200000 4 0.0000 0.2500 0.1139 E=(U(1.0000)) TDS=0.0108+-0.0086 Local parameters and GOALs for phase Iron ***** SpacegroupNo=229 HermannMauguin=14/m-32/m XrayDensity=7.887 Rphase=1.10% UNIT=NM A=0.28649+-0.00011 BI=0.00300000 k1=1.00000 GrainSize(1,0,0)=106.103 my=0.23820+-0.00027 GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000235045 Atomic positions for phase Iron ----- 2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE(1.0000))	TDS=0.0227+-0.0083 Local parameters and GOALs for phase LDH2H ***** SpacegroupNo=189 HermannMauguin=P-62m XrayDensity=2.010 Rphase=0.71% UNIT=NM A=0.52831+-0.00033 C=1.501+-0.026 BI=0.0150000 k1=1.00000 GrainSize(1,0,0)=21.2207 GrainSize(0,0,1)=21.2207 my=0.004522+-0.000075 pAl=1.00000 GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00197592 Atomic positions for phase LDH2H ----- 4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000)) TDS=0.0150000 2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000)) TDS=0.019+-0.031 6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000)) TDS=0.0200000 6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000)) TDS=0.0200000 3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000)) TDS=0.700000 3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000)) TDS=0.700000 Local parameters and GOALs for phase LDHNoIL ***** SpacegroupNo=166 HermannMauguin=R-32/m XrayDensity=2.342 Rphase=1.42% UNIT=NM A=0.35636+-0.00017 C=1.6991+-0.0011 BI=0.00000100000 k1=0.0100000 GrainSize(1,0,0)=420906 GrainSize(0,1,0)=420906 GrainSize(0,0,1)=420906 my=0.045940+-0.000062 pO=1.00000 GEWICHT=0.000195+-0.000027 Atomic positions for phase LDHNoIL ----- 3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+2(1.0000)) TDS=0.100000 6 0.0000 0.0000 0.2763 E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000)) TDS=0.100000 Local parameters and GOALs for phase Zincite ***** SpacegroupNo=186 HermannMauguin=P6_3mc XrayDensity=5.681 Rphase=0.88% UNIT=NM A=0.32485+-0.00012 C=0.52046+-0.00020 BI=0.001104+-0.000065 k1=1.00000 GrainSize(1,0,0)=288+-17 GrainSize(0,1,0)=288+-17 GrainSize(0,0,1)=288+-17 my=0.027710+-0.000031 GEWICHT=0.001088+-0.000027 Atomic positions for phase Zincite ----- 2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000)) TDS=0.0097+-0.0015 2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
---	--

Anhang

TDS=0.0171+-0.0064

System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Isopropanol, > 63 μm – 600 CPS:

Rp=0.43% Rpb=33.52% R=0.57% Rwp=0.56% Rexp=1.22%
Durbin-Watson d=0.78
l-rho=5.69%

Global parameters and GOALs

Lesukit1/denom=0.280+-0.020
LDH3R/denom=0.221+-0.021
LDHSO4/denom=0.0549+-0.0065
Greenrust/denom=0.0401+-0.0059
Akagancite/denom=0.060+-0.011
UAl4/denom=0.0175+-0.0024
Iron/denom=0.0176+-0.0030
LDH2H/denom=0.186+-0.026
LDHNoL/denom=0.0184+-0.0029
Zincite/denom=0.1051+-0.0057
amorph=0.462+-0.033
EPS1=0.0003+-0.0013
EPS2=-0.0010+-0.0012

Local parameters and GOALs for phase Lesukit1

SpacegroupNo=197
HermannMauguin=I23
XrayDensity=2.116
Rphase=0.61%
UNIT=NM
A=1.98123+-0.00086
B1=0.00200000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=159.155
GrainSize(3,2,1)=159.155
GrainSize(2,1,1)=159.155
my=0.008722+-0.000011
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.00291863
Atomic positions for phase Lesukit1

8 0.0289 0.0289 0.0289 E=(CL-1(0.5000))
x=0.0+-3.3
TDS=0.500000

8 0.5282 0.5282 0.5282 E=(CL-1(0.5000))
x=0.5+-3.3
TDS=0.5+-3.1

12 0.1693 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.1693+-0.0080
TDS=0

12 0.3408 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.3408+-0.0082
TDS=0

12 0.0773 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.0773+-0.0095
TDS=0.008+-0.042

12 0.3291 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.329+-0.020
TDS=0.074+-0.082

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.500000

24 0.3864 0.2946 0.3719 E=(AL+3(1.0000))
x=0.386+-0.011
y=0.295+-0.010
z=0.372+-0.014
TDS=0.026+-0.047

24 0.0804 0.2834 0.5240 E=(AL+3(1.0000))
x=0.0804+-0.0093
y=0.2834+-0.0084
z=0.5240+-0.0078
TDS=0

24 -0.0508 0.2004 0.2072 E=(AL+3(1.0000))
x=-0.051+-0.012
y=0.200+-0.016
z=0.207+-0.014
TDS=0.056+-0.068

24 0.2399 0.3408 0.2190 E=(AL+3(1.0000))
x=0.2399+-0.0082
y=0.3408+-0.0097
z=0.219+-0.010
TDS=0.006+-0.034

8 0.3055 0.3055 0.3055 E=(O-2(1.0000))
x=0.305+-0.013
TDS=0

24 0.3761 0.1212 0.2173 E=(O-2(1.0000))
x=0.376+-0.016
y=0.121+-0.015
z=0.217+-0.018
TDS=0

24 0.5672 0.3014 0.1919 E=(O-2(1.0000))
x=0.567+-0.016
y=0.301+-0.018
z=0.192+-0.016
TDS=0

24 0.2262 0.2588 0.4156 E=(O-2(1.0000))
x=0.226+-0.014
y=0.259+-0.014
z=0.416+-0.017
TDS=0

24 0.1968 0.1814 0.4810 E=(O-2(1.0000))
x=0.197+-0.016
y=0.181+-0.017
z=0.481+-0.016
TDS=0

24 0.5765 0.1514 0.1393 E=(O-2(1.0000))
x=0.577+-0.014
y=0.151+-0.016
z=0.139+-0.016
TDS=0

24 -0.0800 0.3684 0.1096 E=(O-2(1.0000))
x=-0.080+-0.018
y=0.368+-0.014
z=0.110+-0.014
TDS=0

24 0.6682 0.2359 0.2169 E=(O-2(1.0000))
x=0.668+-0.013
y=0.236+-0.017
z=0.217+-0.019
TDS=0

24 0.4056 0.3300 0.1377 E=(O-2(1.0000))
x=0.406+-0.015
y=0.330+-0.015
z=0.138+-0.014
TDS=0

24 -0.0727 0.2660 0.3751 E=(O-2(1.0000))
x=-0.073+-0.018
y=0.266+-0.016
z=0.375+-0.016
TDS=0

24 0.0985 0.1273 0.2376 E=(O-2(1.0000))
x=0.099+-0.012
y=0.127+-0.021
z=0.238+-0.016
TDS=0

24 0.2196 0.1032 0.3325 E=(O-2(1.0000))
x=0.220+-0.049
y=0.103+-0.040
z=0.333+-0.036
TDS=0.24+-0.44

24 0.0015 0.2231 0.4263 E=(O-2(1.0000))
x=0.002+-0.018
y=0.223+-0.015
z=0.426+-0.013
TDS=0

24 -0.0817 -0.0134 0.1452 E=(O-2(1.0000))
x=-0.082+-0.014
y=-0.013+-0.017
z=0.145+-0.013
TDS=0

Anhang

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.068
Rphase=0.69%
UNIT=NM
A=0.30534+-0.00027
C=2.2847+-0.0019
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.009604+-0.000018
pAl=0.125000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00229731
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.1250),FE+3(0.1250))
TDS=0.025+-0.014

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.192+-0.046

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.933
Rphase=0.73%
UNIT=NM
A=0.30131+-0.00026
C=2.5984+-0.0028
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,1,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.010073+-0.000020
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000571+-0.000065
Atomic positions for phase LDHSO4

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3660 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18 0.0650 -0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

18 -0.0650 0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1069 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.1+-1.8

6 0.0000 0.0000 0.2262 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1658 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

6 0.0000 0.0000 0.1673 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase Greenrust

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.418
Rphase=0.69%
UNIT=NM
A=0.31691+-0.00035
C=2.36500
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620

GrainSize(0,0,1)=63.6620

my=0.042068+-0.000092

GEWICHT=0.000408+-0.000059

Atomic positions for phase Greenrust

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.074+-0.041

6 0.0000 0.0000 0.3750 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.065+-0.081

18 0.1000 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

18 0.2500 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Akagancite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.697
Rphase=0.59%
UNIT=NM
A=1.0583+-0.0022
B=0.302100
C=1.0544+-0.0023
BETA=89.75+-0.22
B1=0.0137+-0.0047
k1=0
GrainSize(1,0,0)=31+-11
GrainSize(0,1,0)=31+-11
GrainSize(0,0,1)=31+-11
my=0.07041+-0.00015
GEWICHT=0.00059+-0.00011
Atomic positions for phase Akagancite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase UA14

SpacegroupNo=74
HermannMauguin=I2_1/m2_1/m2_1/a
XrayDensity=6.103
Rphase=0.60%
UNIT=NM
A=0.43958+-0.00027
B=0.62501+-0.00038
C=1.37039+-0.00086
B1=0.0043+-0.0011
k1=0.100000
GrainSize(1,0,0)=94+-25
GrainSize(0,1,0)=94+-25
GrainSize(0,0,1)=94+-25
my=0.13038+-0.00018
GEWICHT=0.000167+-0.000022
Atomic positions for phase UA14

4 0.0000 0.0000 0.5000 E=(AL(1.0000))
TDS=0.0200000

4 0.0000 0.2500 0.8903 E=(AL(1.0000))
TDS=0.0200000

8 0.0000 0.9690 0.3119 E=(AL(1.0000))
TDS=0.0200000

Anhang

4 0.0000 0.2500 0.1139 E=(U(1.0000))
TDS=0.0057+-0.0075

Local parameters and GOALs for phase Iron

SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.870
Rphase=0.75%
UNIT=NM
A=0.28670+-0.00013
B1=0.00300000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=106.103
my=0.23768+-0.00031
GEWICHT=0.000155+-0.000026
Atomic positions for phase Iron

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE(1.0000))
TDS=0.0135+-0.0089

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=1.980
Rphase=0.66%
UNIT=NM
A=0.52675+-0.00029
C=1.53300
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0044527+-0.0000049
pA=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00194531
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.0150000

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.018+-0.030

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

Local parameters and GOALs for phase LDHNoIL

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.339
Rphase=1.23%
UNIT=NM
A=0.35647+-0.00019
C=1.7000+-0.0013
B1=0.00000100000
k1=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=420906
GrainSize(0,1,0)=420906
GrainSize(0,0,1)=420906
my=0.045887+-0.000069
pO=1.00000
GEWICHT=0.000187+-0.000029
Atomic positions for phase LDHNoIL

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+2(1.0000))
TDS=0.100000

6 0.0000 0.0000 0.2763 E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.676
Rphase=0.78%
UNIT=NM
A=0.32495+-0.00014
C=0.52061+-0.00022
B1=0.001087+-0.000070
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=293+-19
GrainSize(0,1,0)=293+-19
GrainSize(0,0,1)=293+-19
my=0.027685+-0.000035
GEWICHT=0.001080+-0.000032
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.0096+-0.0016

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0126+-0.0074

System UAl₃-Al in Lauge 2, Wasser, < 2 µm:

Rp=7.56% Rpb=13.76% R=8.30% Rwp=9.51% Rexp=3.81%
Durbin-Watson d=0.47
l-rho=1.46%

Global parameters and GOALs

Nordstrandite/denom=0.0117+-0.0018
Gibbsite/denom=0.1313+-0.0059
Bayerite/denom=0.6736+-0.0057
Akaganeite/denom=0.0250+-0.0013
Goethite/denom=0.01021+-0.00077
Zincite/denom=0.1482+-0.0015
amorph=0.3718+-0.0073
EPS1=0.00167+-0.00038
EPS2=0.00104+-0.00036

Local parameters and GOALs for phase Nordstrandite

SpacegroupNo=2
HermannMauguin=P-1
XrayDensity=2.346
Rphase=11.01%
UNIT=NM
A=0.51114+-0.00025
B=0.50965+-0.00022
C=0.51223+-0.00021
ALPHA=70.123+-0.032
BETA=73.954+-0.026
GAMMA=58.469+-0.032
B1=0.00100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=318.310
GrainSize(0,1,0)=318.310
GrainSize(0,0,1)=318.310
my=0.0059137+-0.0000031
GEWICHT=0.000568+-0.000087
Atomic positions for phase Nordstrandite

2 0.3370 0.3330 0.0100 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.3190 0.9330 0.2420 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.9430 0.5910 0.2030 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.025+-0.053

2 0.6220 0.2850 0.2080 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Gibbsite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12_1/n1
XrayDensity=2.352
Rphase=10.75%
UNIT=NM
A=0.86549+-0.00035
B=0.50426+-0.00019
C=0.97217+-0.00038
BETA=93.652+-0.032

Anhang

BI=0.0100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(0,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.0059300+-0.0000034
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00636119
Atomic positions for phase Gibbsite

4 0.1679 0.5291 -0.0022 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.3344 0.0237 -0.0024 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.1781 0.2182 -0.1116 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.6695 0.6560 -0.1027 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

4 0.4984 0.1304 -0.1045 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.021+-0.019

4 -0.0204 0.6291 -0.1071 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.2970 0.7175 -0.1058 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.056+-0.027

4 0.8192 0.1488 -0.1019 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

Local parameters and GOALs for phase Bayerite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12_1/n1
XrayDensity=2.399
Rphase=7.83%
UNIT=NM
A=0.506770+-0.000062
B=0.86821+-0.00011
C=0.94372+-0.00012
BETA=90.2454+-0.0021
BI=0.003103+-0.000040
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=102.6+-1.3
GrainSize(0,1,0)=102.6+-1.3
GrainSize(0,0,1)=102.6+-1.3
my=0.0060472+-0.0000022
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.0326354
Atomic positions for phase Bayerite

4 0.5114 0.1642 0.0004 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0182+-0.0023

4 0.0326 0.3315 -0.0015 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0113+-0.0022

4 0.1299 0.5072 0.3875 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

4 0.3573 0.3254 0.1020 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

4 0.7122 0.3057 0.3829 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

4 0.8819 0.4928 0.1111 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0227+-0.0032

4 0.6578 0.6747 0.3988 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

4 0.2829 0.6938 0.1142 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0382+-0.0036

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.804
Rphase=10.13%
UNIT=NM
A=1.0594+-0.0011
B=0.30026+-0.00030

C=1.03000
BETA=90.47+-0.13
BI=0.0152000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=20.9414
GrainSize(0,1,0)=20.9414
GrainSize(0,0,1)=20.9414
my=0.072447+-0.000084
GEWICHT=0.001188+-0.000064
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase Goethite

SpacegroupNo=62
HermannMauguin=P2_1/b2_1/n2_1/m
XrayDensity=4.161
Rphase=10.51%
UNIT=NM
A=0.46271+-0.00027
B=0.98969+-0.00060
C=0.30619+-0.00019
BI=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,1,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.081633+-0.000065
GEWICHT=0.000483+-0.000036
Atomic positions for phase Goethite

4 0.0489 0.8537 0.2500 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.7057 0.1991 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0120000

4 0.1987 0.0530 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0120000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.664
Rphase=9.36%
UNIT=NM
A=0.325178+-0.000040
C=0.520990+-0.000063
BI=0.001772+-0.000024
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=179.7+-2.4
GrainSize(0,1,0)=179.7+-2.4
GrainSize(0,0,1)=179.7+-2.4
my=0.027626+-0.000010
GEWICHT=0.007131+-0.000057
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.01311+-0.00039

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0264+-0.0019

Anhang

System $\text{UAl}_x\text{-Al}$ in Lauge 2, Wasser, < 2 μm (Solovyov –DDM):

Rp=24.24% R=22.24% Rwp=24.27% Rexp=9.80%

Global parameters and GOALS

Nordstrandite/denom=0.00994+-0.00076

Gibbsite/denom=0.1008+-0.0040

Bayerite/denom=0.7000+-0.0047

Akagancite/denom=0.0317+-0.0028

Goethite/denom=0.00901+-0.00064

Zincite/denom=0.1486+-0.0016

amorph=0.3739+-0.0078

EPS1=-0.00021+-0.00025

EPS2=-0.00038+-0.00023

Local parameters and GOALS for phase Nordstrandite

SpacegroupNo=2

HermannMauguin=P-1

XrayDensity=2.351

UNIT=NM

A=0.51176+-0.00028

B=0.50721+-0.00022

C=0.51127+-0.00019

ALPHA=70.367+-0.036

BETA=74.122+-0.032

GAMMA=58.645+-0.036

B1=0

k1=UNDEF

GrainSize(1,0,0)=ERROR

GrainSize(0,1,0)=ERROR

GrainSize(0,0,1)=ERROR

my=0.0059258+-0.0000026

GEWICHT=0.000470+-0.000036

Atomic positions for phase Nordstrandite

2 0.3370 0.3330 0.0100 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.100000

2 0.3190 0.9330 0.2420 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

2 0.9430 0.5910 0.2030 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.6220 0.2850 0.2080 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALS for phase Gibbsite

SpacegroupNo=14

HermannMauguin=P12_1/n1

XrayDensity=2.333

UNIT=NM

A=0.87069+-0.00018

B=0.506619+-0.000074

C=0.96998+-0.00016

BETA=93.794+-0.016

B1=0.0100000

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=31.8310

GrainSize(0,1,0)=31.8310

GrainSize(0,0,1)=31.8310

my=0.0058814+-0.0000019

GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.00476459

Atomic positions for phase Gibbsite

4 0.1679 0.5291 -0.0022 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0178+-0.0099

4 0.3344 0.0237 -0.0024 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0088+-0.0090

4 0.1781 0.2182 -0.1116 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

4 0.6695 0.6560 -0.1027 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

4 0.4984 0.1304 -0.1045 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 -0.0204 0.6291 -0.1071 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0090+-0.0097

4 0.2970 0.7175 -0.1058 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.009+-0.011

4 0.8192 0.1488 -0.1019 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.022+-0.016

Local parameters and GOALS for phase Bayerite

SpacegroupNo=14

HermannMauguin=P12_1/n1

XrayDensity=2.402

UNIT=NM

A=0.506582+-0.000040

B=0.867764+-0.000068

C=0.943258+-0.000078

BETA=90.2441+-0.0011

B1=0.002918+-0.000020

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=109.08+-0.76

GrainSize(0,1,0)=109.08+-0.76

GrainSize(0,0,1)=109.08+-0.76

my=0.0060556+-0.0000014

GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.0330875

Atomic positions for phase Bayerite

4 0.5114 0.1642 0.0004 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0163+-0.0011

4 0.0326 0.3315 -0.0015 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0100000

4 0.1299 0.5072 0.3875 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0157+-0.0037

4 0.3573 0.3254 0.1020 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0231+-0.0027

4 0.7122 0.3057 0.3829 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0153+-0.0030

4 0.8819 0.4928 0.1111 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0312+-0.0046

4 0.6578 0.6747 0.3988 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0169+-0.0025

4 0.2829 0.6938 0.1142 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0220+-0.0035

Local parameters and GOALS for phase Akagancite

SpacegroupNo=12

HermannMauguin=I12/m1

XrayDensity=3.709

UNIT=NM

A=1.05393+-0.00023

B=0.300991+-0.000067

C=1.06000

BETA=92.0000

B1=0.0152000

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=20.9414

GrainSize(0,1,0)=20.9414

GrainSize(0,0,1)=20.9414

my=0.070629+-0.000024

GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.00146859

Atomic positions for phase Akagancite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0446+-0.0087

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

Anhang

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Goethite

SpacegroupNo=62
HermannMauguin=P2_1/b2_1/n2_1/m
XrayDensity=4.178
UNIT=NM
A=0.461065+-0.000073
B=0.99204+-0.00021
C=0.30532+-0.00012
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,1,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.081961+-0.000040
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000415842
Atomic positions for phase Goethite

4 0.0489 0.8537 0.2500 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.7057 0.1991 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0120000

4 0.1987 0.0530 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.672
UNIT=NM
A=0.325021+-0.000026
C=0.520741+-0.000041
B1=0.001724+-0.000014
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=184.6+-1.5
GrainSize(0,1,0)=184.6+-1.5
GrainSize(0,0,1)=184.6+-1.5
my=0.0276661+-0.0000065
GEWICHT=0.006977+-0.000061
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.01353+-0.00040

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0398+-0.0024

System UAl_x-Al in Lauge 2,
Wasser, 2 – 63 µm (Solovyov –DDM):

Rp=23.14% R=19.22% Rwp=24.51% Rexp=11.58%

Global parameters and GOALs

Goethite/denom=0.02647+-0.00063
Gibbsite/denom=0.2055+-0.0038
Bayerite/denom=0.4631+-0.0047
LDH3R/denom=0.00408+-0.00052
Akaganeite/denom=0.0249+-0.0015
Nordstrandite/denom=0.0852+-0.0038
LDH2H/denom=0.0356+-0.0045
Zincite/denom=0.1551+-0.0016
amorph=0.5065+-0.0062
EPS1=0.00071+-0.00021
EPS2=-0.00136+-0.00020

Local parameters and GOALs for phase Goethite

SpacegroupNo=62
HermannMauguin=P2_1/b2_1/n2_1/m
XrayDensity=4.277
UNIT=NM
A=0.462563+-0.000054
B=0.991500+-0.000097
C=0.300826+-0.000039
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620

my=0.082965+-0.000019
GEWICHT=SPHAR8, MeanValue(GEWICHT)=0.000752438
Atomic positions for phase Goethite

4 0.0489 0.8537 0.2500 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.7057 0.1991 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0120000

4 0.1987 0.0530 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0109+-0.0046

4 0.3790 0.0820 0.2500 E=(H(1.0000))
TDS=0.0500000

Local parameters and GOALs for phase Gibbsite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12_1/n1
XrayDensity=2.353
UNIT=NM
A=0.86621+-0.00011
B=0.505380+-0.000066
C=0.96899+-0.00011
BETA=93.7776+-0.0100
B1=0.0100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(0,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.0059322+-0.0000015
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.00606523
Atomic positions for phase Gibbsite

4 0.1679 0.5291 -0.0022 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0316+-0.0034

4 0.3344 0.0237 -0.0024 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.1781 0.2182 -0.1116 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.6695 0.6560 -0.1027 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

4 0.4984 0.1304 -0.1045 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0236+-0.0065

4 -0.0204 0.6291 -0.1071 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.2970 0.7175 -0.1058 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.8192 0.1488 -0.1019 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

Local parameters and GOALs for phase Bayerite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12_1/n1
XrayDensity=2.405
UNIT=NM
A=0.506409+-0.000035
B=0.867436+-0.000059
C=0.942820+-0.000067
BETA=90.2466+-0.0017
B1=0.004680+-0.000046
k1=0.000100000
GrainSize(1,0,0)=90.67+-0.89
GrainSize(0,1,0)=90.67+-0.89
GrainSize(0,0,1)=90.67+-0.89
my=0.0060628+-0.0000012
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.0136635
Atomic positions for phase Bayerite

4 0.5114 0.1642 0.0004 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.01068+-0.00066

4 0.0326 0.3315 -0.0015 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0100000

4 0.1299 0.5072 0.3875 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0168+-0.0038

Anhang

4 0.3573 0.3254 0.1020 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0451+-0.0041

4 0.7122 0.3057 0.3829 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0188+-0.0021

4 0.8819 0.4928 0.1111 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0060+-0.0033

4 0.6578 0.6747 0.3988 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0040+-0.0019

4 0.2829 0.6938 0.1142 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.964
UNIT=NM
A=0.306016+-0.000092
C=2.28205+-0.00085
B1=0
k1=UNDEF
GrainSize(1,0,0)=ERROR
GrainSize(1,1,0)=ERROR
GrainSize(0,0,1)=ERROR
my=0.0043491+-0.0000027
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000120+-0.000015
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.737
UNIT=NM
A=1.05859+-0.00041
B=0.301123+-0.000084
C=1.04637+-0.00021
BETA=89.441+-0.021
B1=0.00376+-0.00032
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=84.7+-7.1
GrainSize(0,1,0)=84.7+-7.1
GrainSize(0,0,1)=84.7+-7.1
my=0.071162+-0.000032
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000711731
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0392+-0.0082

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0348+-0.0054

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase Nordstrandite

SpacegroupNo=2
HermannMauguin=P-1
XrayDensity=2.403
UNIT=NM
A=0.511116+-0.000066
B=0.500000
C=0.50976+-0.00012
ALPHA=70.988+-0.014
BETA=73.949+-0.016
GAMMA=58.038+-0.027
B1=0.00100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=318.310
GrainSize(0,1,0)=318.310
GrainSize(0,0,1)=318.310
my=0.0060585+-0.0000022
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00251344
Atomic positions for phase Nordstrandite

2 0.3370 0.3330 0.0100 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.100000

2 0.3190 0.9330 0.2420 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0522+-0.0056

2 0.9430 0.5910 0.2030 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

2 0.6220 0.2850 0.2080 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=2.058
UNIT=NM
A=0.53401+-0.00014
C=1.52910+-0.00091
B1=0.01025+-0.00089
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.0+-2.7
GrainSize(0,0,1)=31.0+-2.7
my=0.0111711+-0.0000074
pAl=0.500000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00104882
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.0150000

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(0.5000),FE+3(0.5000))
TDS=0.021+-0.011

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.678
UNIT=NM
A=0.324909+-0.000022
C=0.520555+-0.000035
B1=0.001409+-0.000036
k1=0.38+-0.12
GrainSize(1,0,0)=257.2+-3.1
GrainSize(0,1,0)=257.2+-3.1
GrainSize(0,0,1)=257.2+-3.1
my=0.0276951+-0.0000056
GEWICHT=0.004530+-0.000034
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00924+-0.00021

Anhang

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00807+-0.00082

System UAl_x-Al in Lauge 2, Wasser, > 63 µm (Solovyov –DDM):

Rp=24.82% R=17.17% Rwp=24.54% Rexp=14.16%

Global parameters and GOALs

Nordstrandite/denom=0.0218+-0.0011
Gibbsite/denom=0.1545+-0.0053
Bayerite/denom=0.2466+-0.0037
LDH3R/denom=0.0823+-0.0064
LDH2H/denom=0.0773+-0.0050
Iron/denom=0.0648+-0.00088
UAl4/denom=0.01431+-0.00037
Akaganeite/denom=0.0300+-0.0013
Goethite/denom=0.01671+-0.00056
Zincite/denom=0.2915+-0.0033
amorph=0.7617+-0.0039
EPS1=-0.00044+-0.00020
EPS2=-0.00056+-0.00019

Local parameters and GOALs for phase Nordstrandite

SpacegroupNo=2
HermannMauguin=P-1
XrayDensity=2.331
UNIT=NM
A=0.51310+-0.00012
B=0.51347+-0.00011
C=0.511645+-0.000087
ALPHA=70.336+-0.016
BETA=73.585+-0.016
GAMMA=58.088+-0.017
B1=0
k1=UNDEF
GrainSize(1,0,0)=ERROR
GrainSize(0,1,0)=ERROR
GrainSize(0,0,1)=ERROR
my=0.0058763+-0.0000018
GEWICHT=0.000295+-0.000015
Atomic positions for phase Nordstrandite

2 0.3370 0.3330 0.0100 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.3190 0.9330 0.2420 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

2 0.9430 0.5910 0.2030 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.6220 0.2850 0.2080 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00900000

Local parameters and GOALs for phase Gibbsite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12₁/n1
XrayDensity=2.330
UNIT=NM
A=0.86924+-0.00014
B=0.50891+-0.00021
C=0.96875+-0.00013
BETA=94.112+-0.015
B1=0.0100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(0,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.0058744+-0.0000025
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.00209043
Atomic positions for phase Gibbsite

4 0.1679 0.5291 -0.0022 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0481+-0.0088

4 0.3344 0.0237 -0.0024 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.1781 0.2182 -0.1116 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.6695 0.6560 -0.1027 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

4 0.4984 0.1304 -0.1045 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.028+-0.012

4 -0.0204 0.6291 -0.1071 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

4 0.2970 0.7175 -0.1058 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.007+-0.012

4 0.8192 0.1488 -0.1019 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.007+-0.014

Local parameters and GOALs for phase Bayerite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12₁/n1
XrayDensity=2.403
UNIT=NM
A=0.506545+-0.000054
B=0.86720+-0.00010
C=0.943733+-0.000093
BETA=90.2863+-0.0066
B1=0.00858+-0.00018
k1=0.000100000
GrainSize(1,0,0)=49.4+-1.0
GrainSize(0,1,0)=49.4+-1.0
GrainSize(0,0,1)=49.4+-1.0
my=0.0060569+-0.0000013
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.00333593
Atomic positions for phase Bayerite

4 0.5114 0.1642 0.0004 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0100000

4 0.0326 0.3315 -0.0015 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0100000

4 0.1299 0.5072 0.3875 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

4 0.3573 0.3254 0.1020 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.043+-0.016

4 0.7122 0.3057 0.3829 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

4 0.8819 0.4928 0.1111 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.6578 0.6747 0.3988 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.048+-0.016

4 0.2829 0.6938 0.1142 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.966
UNIT=NM
A=0.304696+-0.000069
C=2.30000
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0043526+-0.0000020
pAl=0.250000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00111502
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.070+-0.012

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.153+-0.033

Anhang

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189

HermannMauguin=P-62m

XrayDensity=1.961

UNIT=NM

A=0.53154+-0.00030

C=1.52777+-0.00046

B1=0.0150000

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=21.2207

GrainSize(0,0,1)=21.2207

my=0.0049+-0.0024

pA=0.96+-0.17

GEWICHT=0.001047+-0.000073

Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))

TDS=0.022+-0.014

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(0.9601),FE+3(0.0399))

TDS=0.076+-0.047

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.200000

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.023+-0.019

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.442+-0.067

Local parameters and GOALs for phase Iron

SpacegroupNo=229

HermannMauguin=I4/m-32/m

XrayDensity=7.874

UNIT=NM

A=0.286652+-0.000019

B1=0

k1=UNDEF

GrainSize(1,0,0)=ERROR

my=0.237791+-0.000047

GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.000756681

k2=ANISO4, MeanValue(k2)=0.0000265094

Atomic positions for phase Iron

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE(1.0000))

Local parameters and GOALs for phase UA14

SpacegroupNo=74

HermannMauguin=I2_1/m2_1/m2_1/a

XrayDensity=6.098

UNIT=NM

A=0.439654+-0.000033

B=0.625205+-0.000044

C=1.37079+-0.00010

B1=0.001047+-0.000076

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=304+-22

my=0.130273+-0.000026

GEWICHT=SPHAR10, MeanValue(GEWICHT)=0.000178844

Atomic positions for phase UA14

4 0.0000 0.0000 0.5000 E=(AL(1.0000))

TDS=0.0100000

4 0.0000 0.2500 0.8903 E=(AL(1.0000))

TDS=0

8 0.0000 0.9690 0.3119 E=(AL(1.0000))

TDS=0.0100000

4 0.0000 0.2500 0.1139 E=(U(1.0000))

TDS=0.00643+-0.00092

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12

HermannMauguin=I12/m1

XrayDensity=3.746

UNIT=NM

A=1.04000

B=0.301852+-0.000084

C=1.06000

BETA=90.879+-0.061

B1=0.0152000

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=20.9414

GrainSize(0,1,0)=20.9414

GrainSize(0,0,1)=20.9414

my=0.071335+-0.000020

GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000389427

Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))

TDS=0.00300000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))

TDS=0.00300000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0800000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0800000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0800000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))

TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase Goethite

SpacegroupNo=62

HermannMauguin=P2_1/b2_1/n2_1/m

XrayDensity=4.313

UNIT=NM

A=0.45480+-0.00011

B=0.99785+-0.00025

C=0.301534+-0.000099

B1=0.00500000

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=63.6620

my=0.083646+-0.000032

GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000215105

Atomic positions for phase Goethite

4 0.0489 0.8537 0.2500 E=(FE+3(1.0000))

TDS=0.00300000

4 0.7057 0.1991 0.2500 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.010+-0.013

4 0.1987 0.0530 0.2500 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.00800000

4 0.3790 0.0820 0.2500 E=(H(1.0000))

TDS=0

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186

HermannMauguin=P6_3mc

XrayDensity=5.672

UNIT=NM

A=0.325022+-0.000021

C=0.520724+-0.000034

B1=0.0010129+-0.0000085

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=314.3+-2.6

GrainSize(0,1,0)=314.3+-2.6

GrainSize(0,0,1)=314.3+-2.6

my=0.0276669+-0.0000054

GEWICHT=0.003890+-0.000027

Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))

TDS=0.00918+-0.00019

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.01785+-0.00096

**System U₃Si₂-Al in Lauge 2,
Isopropanol, < 2 µm:**

Rp=7.58% Rpb=13.46% R=9.04% Rwp=9.86% Rexp=4.05%
Durbin-Watson d=0.52
l-rho=1.79%

Global parameters and GOALs

Lesukit1/denom=0.8891+-0.0031
LDH3R/denom=0.0133+-0.0026
LDHSO4/denom=0.00235+-0.00079
Akaganeite/denom=0.0191+-0.0015
Zincite/denom=0.0762+-0.0014
amorph=0.009+-0.020
EPS1=-0.00077+-0.00029
EPS2=-0.00031+-0.00028

Local parameters and GOALs for phase Lesukit1

SpacegroupNo=197
HermannMauguin=123
XrayDensity=2.115
Rphase=10.009%
UNIT=NM
A=1.98168+-0.00016
B1=0.001569+-0.000020
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=202.9+-2.5
GrainSize(3,2,1)=202.9+-2.5
GrainSize(2,1,1)=202.9+-2.5
my=0.0087161+-0.0000021
pCl1=0.450000
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.0308393
Atomic positions for phase Lesukit1

8 0.0558 0.0558 0.0558 E=(CL-1(0.4500))
x=0.0558+-0.0021
TDS=0.009+-0.017

8 0.4819 0.4819 0.4819 E=(CL-1(0.5500))
x=0.48195+-0.00078
TDS=0

12 0.1565 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.15646+-0.00096
TDS=0

12 0.5874 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.5874+-0.0022
TDS=0.280+-0.038

12 0.2446 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.2446+-0.0014
TDS=0.0289+-0.0064

12 0.3435 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.3435+-0.0011
TDS=0.0069+-0.0055

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.500000

24 0.3141 0.3123 0.3388 E=(AL+3(1.0000))
x=0.3141+-0.0019
y=0.3123+-0.0019
z=0.33885+-0.00088
TDS=0

24 0.0252 0.2607 0.3419 E=(AL+3(1.0000))
x=0.02515+-0.00089
y=0.26071+-0.00091
z=0.3419+-0.0011
TDS=0

24 0.3404 0.0021 0.2250 E=(AL+3(1.0000))
x=0.3404+-0.0010
y=0.0021+-0.0011
z=0.22505+-0.00096
TDS=0

24 0.1097 0.4178 0.1291 E=(AL+3(1.0000))
x=0.1097+-0.0012
y=0.4178+-0.0011
z=0.1291+-0.0010
TDS=0.0126+-0.0061

8 0.2833 0.2833 0.2833 E=(O-2(1.0000))
x=0.2833+-0.0064
TDS=0.500000

24 0.1618 0.0364 0.0840 E=(O-2(1.0000))
x=0.1618+-0.0017
y=0.0364+-0.0016
z=0.0840+-0.0016
TDS=0.0265+-0.0095

24 0.4368 0.2742 0.2550 E=(O-2(1.0000))
x=0.4368+-0.0013
y=0.2742+-0.0015
z=0.2550+-0.0017
TDS=0

24 0.0721 0.5649 0.5884 E=(O-2(1.0000))
x=0.0721+-0.0025
y=0.5649+-0.0020
z=0.5884+-0.0016
TDS=0.0282+-0.0096

24 0.2725 0.1325 0.3380 E=(O-2(1.0000))
x=0.2725+-0.0018
y=0.1325+-0.0019
z=0.3380+-0.0016
TDS=0

24 0.3804 0.1032 0.3046 E=(O-2(1.0000))
x=0.3804+-0.0021
y=0.1032+-0.0021
z=0.3046+-0.0016
TDS=0

24 0.2014 0.1429 0.2904 E=(O-2(1.0000))
x=0.2014+-0.0027
y=0.1429+-0.0019
z=0.2904+-0.0022
TDS=0.037+-0.015

24 0.6722 0.0813 0.2791 E=(O-2(1.0000))
x=0.6722+-0.0023
y=0.0813+-0.0015
z=0.2791+-0.0019
TDS=0.008+-0.011

24 0.2326 0.4102 0.1319 E=(O-2(1.0000))
x=0.2326+-0.0016
y=0.4102+-0.0017
z=0.1319+-0.0017
TDS=0

24 0.1259 0.2107 0.2417 E=(O-2(1.0000))
x=0.1259+-0.0017
y=0.2107+-0.0020
z=0.2417+-0.0028
TDS=0.029+-0.011

24 -0.2377 0.1605 0.3157 E=(O-2(1.0000))
x=-0.2377+-0.0041
y=0.1605+-0.0056
z=0.3157+-0.0032
TDS=0.212+-0.033

24 0.3422 0.4535 0.3732 E=(O-2(1.0000))
x=0.3422+-0.0019
y=0.4535+-0.0012
z=0.3732+-0.0022
TDS=0

24 -0.1695 0.0609 0.2913 E=(O-2(1.0000))
x=-0.1695+-0.0017
y=0.0609+-0.0014
z=0.2913+-0.0013
TDS=0

24 -0.0670 0.1117 0.3401 E=(O-2(1.0000))
x=-0.0670+-0.0015
y=0.1117+-0.0019
z=0.3401+-0.0020
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.997

Anhang

```
Rphase=8.66%
UNIT=NM
A=0.30391+-0.00050
C=2.2759+-0.0033
B1=0.0089+-0.0028
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=36+-11
GrainSize(1,1,0)=36+-11
GrainSize(0,0,1)=36+-11
my=0.004421+-0.000015
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000463+-0.000092
Atomic positions for phase LDH3R
-----
3      0.0000      0.0000      0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.0150000

6      0.0000      0.0000      0.3763      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

18     0.1075     -0.1075     0.5003      E=(O-2(0.1666))
TDS=0.0700000
```

```
Local parameters and GOALs for phase LDHSO4
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.763
Rphase=10.84%
UNIT=NM
A=0.30833+-0.00045
C=2.5968+-0.0036
B1=0.0019+-0.0022
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=164+-186
GrainSize(0,1,0)=164+-186
GrainSize(0,0,1)=164+-186
my=0.005103+-0.000014
pAl=0.375000
GEWICHT=0.000081+-0.000027
Atomic positions for phase LDHSO4
-----
3      0.0000      0.0000      0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.0000),AL+3(0.3750))
TDS=0.0150000

6      0.0000      0.0000      0.3660      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18     0.0650     -0.0650      0.4810      E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

18     -0.0650      0.0650      0.4810      E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6      0.0000      0.0000      0.1069      E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6      0.0000      0.0000      0.2262      E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6      0.0000      0.0000      0.1658      E=(S(0.0478))
TDS=0.00600000

6      0.0000      0.0000      0.1673      E=(S(0.0478))
TDS=0.00600000
```

```
Local parameters and GOALs for phase Akaganeite
*****
SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.742
Rphase=9.22%
UNIT=NM
A=1.0510+-0.0011
B=0.30207+-0.00018
C=1.0492+-0.0012
BETA=89.283+-0.074
B1=0.0074+-0.0012
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=42.8+-7.0
GrainSize(0,1,0)=42.8+-7.0
GrainSize(0,0,1)=42.8+-7.0
my=0.071261+-0.000062
GEWICHT=0.000649+-0.000051
```

```
Atomic positions for phase Akaganeite
-----
4      0.8580      0.0000      0.3410      E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4      0.3390      0.0000      0.1410      E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4      0.6630      0.0000      0.2900      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4      0.6570      0.0000      0.0300      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4      0.2930      0.0000      0.3570      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.073+-0.086

4      0.0390      0.0000      0.3320      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

2      0.0000      0.0000      0.0000      E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000
```

```
Local parameters and GOALs for phase Zincite
*****
SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.669
Rphase=8.25%
UNIT=NM
A=0.325092+-0.000027
C=0.520806+-0.000045
B1=0.001453+-0.000037
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=219.1+-5.5
GrainSize(0,1,0)=219.1+-5.5
GrainSize(0,0,1)=219.1+-5.5
my=0.0276505+-0.0000068
GEWICHT=0.002627+-0.000025
Atomic positions for phase Zincite
-----
2      0.3333      0.6667      0.5000      E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00400000

2      0.3333      0.6667      0.8801      E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00700000
```

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Isopropanol, 2 – 63 µm:

Rp=7.58% Rpb=13.46% R=9.04% Rwp=9.86% Rexp=4.05%
Durbin-Watson d=0.52
l-rho=1.79%

```
Global parameters and GOALs
*****
Lesukit1/denom=0.8891+-0.0031
LDH3R/denom=0.0133+-0.0026
LDHSO4/denom=0.00235+-0.00079
Akaganeite/denom=0.0191+-0.0015
Zincite/denom=0.0762+-0.0014
amorph=0.009+-0.020
EPS1=0.00077+-0.00029
EPS2=0.00031+-0.00028
```

```
Local parameters and GOALs for phase Lesukit1
*****
SpacegroupNo=197
HermannMauguin=I23
XrayDensity=2.115
Rphase=10.00%
UNIT=NM
A=1.98168+-0.00016
B1=0.001569+-0.000020
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=202.9+-2.5
GrainSize(3,2,1)=202.9+-2.5
GrainSize(2,1,1)=202.9+-2.5
my=0.0087161+-0.0000021
pCl1=0.450000
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.0308393
Atomic positions for phase Lesukit1
-----
8      0.0558      0.0558      0.0558      E=(CL-1(0.4500))
x=0.0558+-0.0021
TDS=0.009+-0.017
```

Anhang

8 0.4819 0.4819 0.4819 E=(CL-1(0.5500))
x=0.48195+-0.00078
TDS=0

12 0.1565 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.15646+-0.00096
TDS=0

12 0.5874 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.5874+-0.0022
TDS=0.280+-0.038

12 0.2446 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.2446+-0.0014
TDS=0.0289+-0.0064

12 0.3435 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.3435+-0.0011
TDS=0.0069+-0.0055

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.500000

24 0.3141 0.3123 0.3388 E=(AL+3(1.0000))
x=0.3141+-0.0019
y=0.3123+-0.0019
z=0.33885+-0.00088
TDS=0

24 0.0252 0.2607 0.3419 E=(AL+3(1.0000))
x=0.02515+-0.00089
y=0.26071+-0.00091
z=0.3419+-0.0011
TDS=0

24 0.3404 0.0021 0.2250 E=(AL+3(1.0000))
x=0.3404+-0.0010
y=0.0021+-0.0011
z=0.22505+-0.00096
TDS=0

24 0.1097 0.4178 0.1291 E=(AL+3(1.0000))
x=0.1097+-0.0012
y=0.4178+-0.0011
z=0.1291+-0.0010
TDS=0.0126+-0.0061

8 0.2833 0.2833 0.2833 E=(O-2(1.0000))
x=0.2833+-0.0064
TDS=0.500000

24 0.1618 0.0364 0.0840 E=(O-2(1.0000))
x=0.1618+-0.0017
y=0.0364+-0.0016
z=0.0840+-0.0016
TDS=0.0265+-0.0095

24 0.4368 0.2742 0.2550 E=(O-2(1.0000))
x=0.4368+-0.0013
y=0.2742+-0.0015
z=0.2550+-0.0017
TDS=0

24 0.0721 0.5649 0.5884 E=(O-2(1.0000))
x=0.0721+-0.0025
y=0.5649+-0.0020
z=0.5884+-0.0016
TDS=0.0282+-0.0096

24 0.2725 0.1325 0.3380 E=(O-2(1.0000))
x=0.2725+-0.0018
y=0.1325+-0.0019
z=0.3380+-0.0016
TDS=0

24 0.3804 0.1032 0.3046 E=(O-2(1.0000))
x=0.3804+-0.0021
y=0.1032+-0.0021
z=0.3046+-0.0016
TDS=0

24 0.2014 0.1429 0.2904 E=(O-2(1.0000))
x=0.2014+-0.0027
y=0.1429+-0.0019
z=0.2904+-0.0022
TDS=0.037+-0.015

24 0.6722 0.0813 0.2791 E=(O-2(1.0000))
x=0.6722+-0.0023
y=0.0813+-0.0015
z=0.2791+-0.0019
TDS=0.008+-0.011

24 0.2326 0.4102 0.1319 E=(O-2(1.0000))
x=0.2326+-0.0016
y=0.4102+-0.0017
z=0.1319+-0.0017
TDS=0

24 0.1259 0.2107 0.2417 E=(O-2(1.0000))
x=0.1259+-0.0017
y=0.2107+-0.0020
z=0.2417+-0.0028
TDS=0.029+-0.011

24 -0.2377 0.1605 0.3157 E=(O-2(1.0000))
x=-0.2377+-0.0041
y=0.1605+-0.0056
z=0.3157+-0.0032
TDS=0.212+-0.033

24 0.3422 0.4535 0.3732 E=(O-2(1.0000))
x=0.3422+-0.0019
y=0.4535+-0.0012
z=0.3732+-0.0022
TDS=0

24 -0.1695 0.0609 0.2913 E=(O-2(1.0000))
x=-0.1695+-0.0017
y=0.0609+-0.0014
z=0.2913+-0.0013
TDS=0

24 -0.0670 0.1117 0.3401 E=(O-2(1.0000))
x=-0.0670+-0.0015
y=0.1117+-0.0019
z=0.3401+-0.0020
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.997
Rphase=8.66%
UNIT=NM
A=0.30391+-0.00050
C=2.2759+-0.0033
B1=0.0089+-0.0028
kl=1.00000
GrainSize(1,0,0)=36+-11
GrainSize(1,1,0)=36+-11
GrainSize(0,0,1)=36+-11
my=0.004421+-0.000015
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000463+-0.000092
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.763
Rphase=10.84%
UNIT=NM
A=0.30833+-0.00045
C=2.5968+-0.0036
B1=0.0019+-0.0022
kl=1.00000
GrainSize(1,0,0)=164+-186
GrainSize(0,1,0)=164+-186
GrainSize(0,0,1)=164+-186
my=0.005103+-0.000014

Anhang

pAl=0.375000
GEWICHT=0.000081+-0.000027
Atomic positions for phase LDHSO4

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.0000),AL+3(0.3750))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3660 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18 0.0650 -0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

18 -0.0650 0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1069 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.2262 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1658 E=(S(0.0478))
TDS=0.00600000

6 0.0000 0.0000 0.1673 E=(S(0.0478))
TDS=0.00600000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.742
Rphase=9.22%
UNIT=NM
A=1.0510+-0.0011
B=0.30207+-0.00018
C=1.0492+-0.0012
BETA=89.283+-0.074
B1=0.0074+-0.0012
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=42.8+-7.0
GrainSize(0,1,0)=42.8+-7.0
GrainSize(0,0,1)=42.8+-7.0
my=0.071261+-0.000062
GEWICHT=0.000649+-0.000051
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.073+-0.086

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.669
Rphase=8.25%
UNIT=NM
A=0.325092+-0.000027
C=0.520806+-0.000045
B1=0.001453+-0.000037
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=219.1+-5.5
GrainSize(0,1,0)=219.1+-5.5
GrainSize(0,0,1)=219.1+-5.5
my=0.0276505+-0.0000068
GEWICHT=0.002627+-0.000025

Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00400000

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00700000

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Isopropanol, > 63 µm – 200 CPS:

Rp=1.17% Rpb=25.47% R=1.57% Rwp=1.54% Rexp=1.96%
Durbin-Watson d=0.71
l-rho=3.71%

Global parameters and GOALs

Lesukit1/denom=0.343+-0.022
LDH2H/denom=0.241+-0.036
LDH3R/denom=0.184+-0.011
LDHSO4/denom=0.0294+-0.0034
LDHNoIL/denom=0.0159+-0.0013
Akaganeite/denom=0.0094+-0.0025
U3Si2/denom=0.0192+-0.0012
Greenrust/denom=0.0506+-0.0037
Iron/denom=0.0126+-0.0021
Zincite/denom=0.0951+-0.0051
amorph=0.621+-0.022
EPS1=0.00031+-0.00073
EPS2=-0.00103+-0.00069

Local parameters and GOALs for phase Lesukit1

SpacegroupNo=197
HermannMauguin=I23
XrayDensity=2.117
Rphase=1.61%
UNIT=NM
A=1.98111+-0.00048
B1=0.00200000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=159.155
GrainSize(3,2,1)=159.155
GrainSize(2,1,1)=159.155
my=0.0087237+-0.0000064
pCII=0.550000
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.00641645
Atomic positions for phase Lesukit1

8 0.1233 0.1233 0.1233 E=(CL-1(0.5500))
x=0.1233+-0.0047
TDS=0

8 0.5329 0.5329 0.5329 E=(CL-1(0.4500))
x=0.5329+-0.0057
TDS=0.000+-0.038

12 0.1392 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.139+-0.013
TDS=0.24+-0.14

12 0.3187 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.319+-0.018
TDS=0.28+-0.15

12 0.0341 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.034+-0.020
TDS=0.26+-0.18

12 0.1723 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.1723+-0.0088
TDS=0.133+-0.082

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.500000

24 0.3621 0.2321 0.4090 E=(AL+3(1.0000))
x=0.3621+-0.0060
y=0.2321+-0.0042
z=0.4090+-0.0054
TDS=0.035+-0.025

24 0.1044 0.3227 0.3895 E=(AL+3(1.0000))
x=0.1044+-0.0051
y=0.3227+-0.0047

Anhang

z=0.3895+-0.0057
TDS=0.051+-0.028

24 0.2251 0.0766 0.3166 E=(AL+3(1.0000))
x=0.2251+-0.0050
y=0.0766+-0.0044
z=0.3166+-0.0048
TDS=0.028+-0.019

24 0.1970 0.2632 0.1641 E=(AL+3(1.0000))
x=0.1970+-0.0049
y=0.2632+-0.0058
z=0.1641+-0.0061
TDS=0.046+-0.027

8 0.3101 0.3101 0.3101 E=(O-2(1.0000))
x=0.310+-0.019
TDS=0.44+-0.42

24 0.3743 0.1022 0.2122 E=(O-2(1.0000))
x=0.3743+-0.0071
y=0.1022+-0.0065
z=0.2122+-0.0064
TDS=0

24 0.6291 0.1022 0.2574 E=(O-2(1.0000))
x=0.6291+-0.0065
y=0.1022+-0.0047
z=0.2574+-0.0053
TDS=0

24 0.2639 0.2524 0.5826 E=(O-2(1.0000))
x=0.2639+-0.0063
y=0.2524+-0.0079
z=0.5826+-0.0051
TDS=0

24 0.1679 0.2938 0.2510 E=(O-2(1.0000))
x=0.1679+-0.0068
y=0.2938+-0.0059
z=0.2510+-0.0064
TDS=0

24 0.3787 0.1098 0.3827 E=(O-2(1.0000))
x=0.3787+-0.0068
y=0.1098+-0.0055
z=0.3827+-0.0074
TDS=0

24 0.0935 0.0929 0.3323 E=(O-2(1.0000))
x=0.0935+-0.0057
y=0.0929+-0.0060
z=0.3323+-0.0060
TDS=0

24 0.6574 0.0383 0.2844 E=(O-2(1.0000))
x=0.6574+-0.0052
y=0.0383+-0.0070
z=0.2844+-0.0059
TDS=0

24 0.4450 0.1778 -0.0088 E=(O-2(1.0000))
x=0.4450+-0.0056
y=0.1778+-0.0062
z=-0.0088+-0.0065
TDS=0

24 -0.0211 0.3192 0.2010 E=(O-2(1.0000))
x=-0.0211+-0.0061
y=0.3192+-0.0063
z=0.2010+-0.0074
TDS=0.012+-0.033

24 0.1599 0.2294 0.0925 E=(O-2(1.0000))
x=0.1599+-0.0054
y=0.2294+-0.0062
z=0.0925+-0.0061
TDS=0

24 0.1934 0.1966 0.3673 E=(O-2(1.0000))
x=0.1934+-0.0050
y=0.1966+-0.0057
z=0.3673+-0.0068
TDS=0

24 0.0717 0.0567 0.2546 E=(O-2(1.0000))
x=0.0717+-0.0067
y=0.0567+-0.0062

z=0.2546+-0.0065
TDS=0

24 0.0424 -0.1574 0.1801 E=(O-2(1.0000))
x=0.0424+-0.0055
y=-0.1574+-0.0059
z=0.1801+-0.0057
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=2.001
Rphase=1.77%
UNIT=NM
A=0.52609+-0.00052
C=1.5206+-0.0012
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0045002+-0.0000094
pAl=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00452836
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.120+-0.027

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.200000

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.095+-0.052

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.17+-0.11

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.37+-0.19

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.979
Rphase=1.65%
UNIT=NM
A=0.30495+-0.00011
C=2.2805+-0.0017
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0043827+-0.0000042
pAl=0.250000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00345737
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.157+-0.032

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.869
Rphase=1.92%
UNIT=NM
A=0.30629+-0.00015
C=2.6007+-0.0015
B1=0.00300000
k1=1.00000

Anhang

```
GrainSize(1,0,0)=106.103
GrainSize(0,1,0)=106.103
GrainSize(0,0,1)=106.103
my=0.009739+-0.000011
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000550+-0.000055
Atomic positions for phase LDHSO4
-----
3      0.0000      0.0000      0.0000
E=(Mg+2(0.6250),Fe+3(0.1250),Al+3(0.2500))
TDS=0.0150000

6      0.0000 0.0000 0.3660  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.146+-0.064

18     0.0650 -0.0650 0.4810  E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

18     -0.0650 0.0650 0.4810  E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6      0.0000 0.0000 0.1069  E=(O-2(0.0478))
TDS=0.2+-1.3

6      0.0000 0.0000 0.2262  E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6      0.0000 0.0000 0.1658  E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

6      0.0000 0.0000 0.1673  E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase LDHNoLL
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.357
Rphase=5.10%
UNIT=NM
A=0.355342+-0.000091
C=1.69813+-0.00063
B1=0.00000100000
k1=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=420906
GrainSize(0,1,0)=420906
GrainSize(0,0,1)=420906
my=0.046231+-0.000037
pO=1.00000
GEWICHT=0.000289+-0.000018
Atomic positions for phase LDHNoLL
-----
3      0.0000 0.0000 0.0000  E=(Fe+2(1.0000))
TDS=0.100000

6      0.0000 0.0000 0.2763  E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite
*****
SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.683
Rphase=1.54%
UNIT=NM
A=1.0611+-0.0048
B=0.3009+-0.0010
C=1.06000
BETA=90.55+-0.36
B1=0.0152000
k1=0
GrainSize(1,0,0)=27.9219
GrainSize(0,1,0)=27.9219
GrainSize(0,0,1)=27.9219
my=0.07013+-0.00030
GEWICHT=0.000168+-0.000044
Atomic positions for phase Akaganeite
-----
4      0.8580 0.0000 0.3410  E=(Fe+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4      0.3390 0.0000 0.1410  E=(Fe+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4      0.6630 0.0000 0.2900  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0100000

4      0.6570 0.0000 0.0300  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4      0.2930 0.0000 0.3570  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4      0.0390 0.0000 0.3320  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2      0.0000 0.0000 0.0000  E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase U3Si2
*****
SpacegroupNo=127
HermannMauguin=P4/m2_1/b2/m
XrayDensity=12.108
Rphase=1.70%
UNIT=NM
A=0.73305+-0.00023
C=0.39315+-0.00016
B1=0.0100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(1,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.32891+-0.00027
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.000283396
Atomic positions for phase U3Si2
-----
2      0.0000 0.0000 0.0000  E=(U(1.0000))
TDS=0.0200000

4      0.1821 0.6821 0.5000  E=(U(1.0000))
TDS=0.00700000

4      0.3841 0.8841 0.0000  E=(Si(1.0000))
TDS=0.0200000

Local parameters and GOALs for phase Greenrust
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.340
Rphase=1.59%
UNIT=NM
A=0.32191+-0.00018
C=2.3684+-0.0024
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.040714+-0.000051
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000924695
Atomic positions for phase Greenrust
-----
3      0.0000 0.0000 0.0000  E=(Fe+3(0.2500),Fe+2(0.7500))
TDS=0.0100000

6      0.0000 0.0000 0.3750  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0300000

18     0.1000 0.0000 0.5000  E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

18     0.2500 0.0000 0.5000  E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Iron
*****
SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.875
Rphase=1.03%
UNIT=NM
A=0.286640+-0.000068
B1=0.00314+-0.00033
k1=0.00100000
GrainSize(1,0,0)=135+-14
my=0.23782+-0.00017
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.000199211
Atomic positions for phase Iron
-----
2      0.0000 0.0000 0.0000  E=(Fe(1.0000))
```

Anhang

TDS=0.0053+-0.0056

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186

HermannMauguin=P6_3mc

XrayDensity=5.676

Rphase=1.91%

UNIT=NM

A=0.324950+-0.000077

C=0.52063+-0.00012

B1=0.001197+-0.000033

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=266.0+-7.4

GrainSize(0,1,0)=266.0+-7.4

GrainSize(0,0,1)=266.0+-7.4

my=0.027684+-0.000020

GEWICHT=0.001756+-0.000022

Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))

TDS=0.01112+-0.00067

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0164+-0.0030

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Isopropanol, > 63 µm – 300 CPS:

Rp=0.82% Rpb=25.68% R=1.11% Rwp=1.09% Rexp=1.65%

Durbin-Watson d=0.73

l-rho=3.40%

Global parameters and GOALs

Lesukit1/denom=0.254+-0.015

LDH2H/denom=0.285+-0.024

LDH3R/denom=0.189+-0.016

LDHSO4/denom=0.0361+-0.0047

LDHNoIL/denom=0.0181+-0.0013

Akaganeite/denom=0.0238+-0.0044

U3Si2/denom=0.0167+-0.0013

Greenrust/denom=0.0557+-0.0038

Iron/denom=0.0162+-0.0031

Zincite/denom=0.1058+-0.0038

amorph=0.663+-0.013

EPS1=0.00037+-0.00085

EPS2=-0.00109+-0.00080

Local parameters and GOALs for phase Lesukit1

SpacegroupNo=197

HermannMauguin=I23

XrayDensity=2.116

Rphase=1.16%

UNIT=NM

A=1.98116+-0.00056

B1=0.00200000

k1=1.00000

GrainSize(1,0,0)=159.155

GrainSize(3,2,1)=159.155

GrainSize(2,1,1)=159.155

my=0.0087230+-0.0000074

pCl1=0.550000

GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.00418496

Atomic positions for phase Lesukit1

8 0.0867 0.0867 0.0867 E=(CL-1(0.5500))

x=0.0867+-0.0059

TDS=0.003+-0.048

8 0.5393 0.5393 0.5393 E=(CL-1(0.4500))

x=0.539+-0.013

TDS=0.08+-0.19

12 0.1136 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))

x=0.114+-0.014

TDS=0.18+-0.14

12 0.2960 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))

x=0.2960+-0.0067

TDS=0.008+-0.019

12 -0.5522 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))

x=-0.552+-0.012

TDS=0.124+-0.090

12 0.2341 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))

x=0.2341+-0.0076

TDS=0.035+-0.034

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))

TDS=0.31+-0.32

24 0.3701 0.2128 0.4221 E=(AL+3(1.0000))

x=0.3701+-0.0053

y=0.2128+-0.0050

z=0.4221+-0.0055

TDS=0.004+-0.018

24 0.1385 0.2806 0.4202 E=(AL+3(1.0000))

x=0.1385+-0.0056

y=0.2806+-0.0058

z=0.4202+-0.0074

TDS=0.015+-0.023

24 0.2019 0.1286 0.2005 E=(AL+3(1.0000))

x=0.2019+-0.0041

y=0.1286+-0.0046

z=0.2005+-0.0044

TDS=0.002+-0.017

24 0.3036 0.3206 0.1320 E=(AL+3(1.0000))

x=0.3036+-0.0048

y=0.3206+-0.0047

z=0.1320+-0.0045

TDS=0.003+-0.018

8 0.3250 0.3250 0.3250 E=(O-2(1.0000))

x=0.325000

TDS=0.500000

24 0.3595 0.2539 0.1361 E=(O-2(1.0000))

x=0.3595+-0.0092

y=0.2539+-0.0091

z=0.1361+-0.0079

TDS=0

24 0.5596 0.0966 0.3673 E=(O-2(1.0000))

x=0.5596+-0.0093

y=0.0966+-0.0080

z=0.3673+-0.0085

TDS=0.000+-0.041

24 0.3159 0.2866 0.5490 E=(O-2(1.0000))

x=0.3159+-0.0088

y=0.2866+-0.0084

z=0.5490+-0.0072

TDS=0

24 0.2057 0.2173 0.3415 E=(O-2(1.0000))

x=0.2057+-0.0094

y=0.2173+-0.0094

z=0.3415+-0.0081

TDS=0

24 0.3738 -0.0701 0.3732 E=(O-2(1.0000))

x=0.3738+-0.0093

y=-0.0701+-0.0089

z=0.3732+-0.0096

TDS=0

24 0.1150 0.0961 0.3223 E=(O-2(1.0000))

x=0.1150+-0.0092

y=0.0961+-0.0083

z=0.3223+-0.0079

TDS=0

24 0.5653 0.1791 0.1011 E=(O-2(1.0000))

x=0.5653+-0.0075

y=0.1791+-0.0093

z=0.1011+-0.0090

TDS=0

24 0.3286 0.2267 0.0393 E=(O-2(1.0000))

x=0.3286+-0.0089

y=0.2267+-0.0084

z=0.0393+-0.0087

TDS=0

24 -0.0130 0.2851 0.3533 E=(O-2(1.0000))

x=-0.0130+-0.0099

y=0.285+-0.010

z=0.3533+-0.0078

Anhang

TDS=0.012+-0.042

24 0.0047 0.1746 0.4161 E=(O-2(1.0000))
x=0.005+-0.019
y=0.175+-0.017
z=0.416+-0.015
TDS=0.14+-0.17

24 0.2742 0.1995 0.3401 E=(O-2(1.0000))
x=0.2742+-0.0087
y=0.199+-0.010
z=0.3401+-0.0083
TDS=0

24 0.1004 0.1390 0.2405 E=(O-2(1.0000))
x=0.1004+-0.0093
y=0.1390+-0.0096
z=0.2405+-0.0085
TDS=0

24 -0.0279 -0.1053 0.1609 E=(O-2(1.0000))
x=-0.0279+-0.0081
y=-0.1053+-0.0090
z=0.1609+-0.0079
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=2.023
Rphase=1.20%
UNIT=NM
A=0.52679+-0.00025
C=1.50000
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0045499+-0.0000043
pAl=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00470724
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.13+-0.16

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.15+-0.35

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.700000

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.073
Rphase=1.20%
UNIT=NM
A=0.30520+-0.00017
C=2.2813+-0.0013
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.009628+-0.000012
pAl=0.125000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00311791
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.1250),FE+3(0.1250))
TDS=0.026+-0.011

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.031+-0.014

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.206+-0.035

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.782
Rphase=1.33%
UNIT=NM
A=0.30642+-0.00019
C=2.6012+-0.0018
B1=0.00300000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=106.103
GrainSize(0,1,0)=106.103
GrainSize(0,0,1)=106.103
my=0.0051584+-0.0000073
pAl=0.375000
GEWICHT=0.000596+-0.000077
Atomic positions for phase LDHSO4

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.0000),AL+3(0.3750))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3660 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.162+-0.087

18 0.0650 -0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

18 -0.0650 0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6 0.0000 0.0000 0.1069 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.2+-1.4

6 0.0000 0.0000 0.2262 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1658 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

6 0.0000 0.0000 0.1673 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase LDHNoIL

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.356
Rphase=3.66%
UNIT=NM
A=0.35536+-0.00011
C=1.69810+-0.00074
B1=0.00000100000
k1=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=420906
GrainSize(0,1,0)=420906
GrainSize(0,0,1)=420906
my=0.046227+-0.000043
pO=1.00000
GEWICHT=0.000291+-0.000020
Atomic positions for phase LDHNoIL

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+2(1.0000))
TDS=0.100000

6 0.0000 0.0000 0.2763 E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.755
Rphase=1.12%
UNIT=NM
A=1.0668+-0.0028
B=0.302100
C=1.03000
BETA=90.15+-0.41

Anhang

```
BI=0.0152000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=20.9414
GrainSize(0,1,0)=20.9414
GrainSize(0,0,1)=20.9414
my=0.07150+-0.00019
GEWICHT=0.000374+-0.000070
Atomic positions for phase Akaganeite
-----
  4   0.8580  0.0000  0.3410   E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

  4   0.3390  0.0000  0.1410   E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

  4   0.6630  0.0000  0.2900   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0100000

  4   0.6570  0.0000  0.0300   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  4   0.2930  0.0000  0.3570   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  4   0.0390  0.0000  0.3320   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  2   0.0000  0.0000  0.0000   E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase U3Si2
*****
SpacegroupNo=127
HermannMauguin=P4/m2_1/b2/m
XrayDensity=12.109
Rphase=1.26%
UNIT=NM
A=0.73254+-0.00032
C=0.39365+-0.00022
BI=0.0100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(1,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.32894+-0.00033
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.000216517
Atomic positions for phase U3Si2
-----
  2   0.0000  0.0000  0.0000   E=(U(1.0000))
TDS=0.0200000

  4   0.1821  0.6821  0.5000   E=(U(1.0000))
TDS=0.00700000

  4   0.3841  0.8841  0.0000   E=(SI(1.0000))
TDS=0.0200000
```

```
Local parameters and GOALs for phase Greenrust
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.335
Rphase=1.15%
UNIT=NM
A=0.32227+-0.00022
C=2.3689+-0.0029
BI=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.040613+-0.000062
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000896105
Atomic positions for phase Greenrust
-----
  3   0.0000  0.0000  0.0000   E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.0100000

  6   0.0000  0.0000  0.3750   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0300000

 18   0.1000  0.0000  0.5000   E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

 18   0.2500  0.0000  0.5000   E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000
```

```
Local parameters and GOALs for phase Iron
*****
SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.876
Rphase=0.85%
UNIT=NM
A=0.286630+-0.000080
BI=0.00328+-0.00037
k1=0.00100000
GrainSize(1,0,0)=129+-15
my=0.23784+-0.00020
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.000225090
Atomic positions for phase Iron
-----
  2   0.0000  0.0000  0.0000   E=(FE(1.0000))
TDS=0.0069+-0.0072
```

```
Local parameters and GOALs for phase Zincite
*****
SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.676
Rphase=1.46%
UNIT=NM
A=0.324944+-0.000089
C=0.52062+-0.00014
BI=0.001172+-0.000037
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=271.7+-8.6
GrainSize(0,1,0)=271.7+-8.6
GrainSize(0,0,1)=271.7+-8.6
my=0.027686+-0.000023
GEWICHT=0.001720+-0.000028
Atomic positions for phase Zincite
-----
  2   0.3333  0.6667  0.5000   E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.01078+-0.00083

  2   0.3333  0.6667  0.8801   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0172+-0.0038
```

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Isopropanol, > 63 µm – 400 CPS:

Rp=0.63% Rpb=24.31% R=0.85% Rwp=0.84% Rexp=1.46%
Durbin-Watson d=0.75
l-rho=3.18%

```
Global parameters and GOALs
*****
Lesukit1/denom=0.416+-0.037
LDH2H/denom=0.205+-0.039
LDH3R/denom=0.147+-0.016
LDHSO4/denom=0.0258+-0.0041
LDHNoIL/denom=0.0156+-0.0016
Akaganeite/denom=0.0159+-0.0042
U3Si2/denom=0.0188+-0.0025
Greenrust/denom=0.0509+-0.0046
Iron/denom=0.0153+-0.0019
Zincite/denom=0.0899+-0.0062
amorph=0.597+-0.030
EPS1=0.00063+-0.00097
EPS2=-0.00133+-0.00092
```

```
Local parameters and GOALs for phase Lesukit1
*****
SpacegroupNo=197
HermannMauguin=I23
XrayDensity=2.117
Rphase=0.91%
UNIT=NM
A=1.98097+-0.00064
BI=0.00200000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=159.155
GrainSize(3,2,1)=159.155
GrainSize(2,1,1)=159.155
my=0.0087255+-0.0000084
pC11=0.45+-0.15
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.00816721
Atomic positions for phase Lesukit1
-----
  8   0.2024  0.2024  0.2024   E=(CL-1(0.4511))
x=0.2024+-0.0066
```

Anhang

TDS=0

8 0.5146 0.5146 0.5146 E=(CL-1(0.5489))
x=0.5146+-0.0077
TDS=0.054+-0.086

12 0.1571 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.157+-0.028
TDS=0.40+-0.21

12 0.3368 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.337+-0.013
TDS=0.18+-0.10

12 0.1342 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.134+-0.028
TDS=0.500000

12 0.3798 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.380+-0.021
TDS=0.39+-0.24

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.500000

24 0.3594 0.2073 0.3935 E=(AL+3(1.0000))
x=0.359+-0.014
y=0.207+-0.013
z=0.393+-0.016
TDS=0.16+-0.11

24 0.1321 0.2794 0.4291 E=(AL+3(1.0000))
x=0.1321+-0.0100
y=0.279+-0.010
z=0.4291+-0.0093
TDS=0.092+-0.050

24 0.2104 0.1445 0.1597 E=(AL+3(1.0000))
x=0.2104+-0.0033
y=0.1445+-0.0040
z=0.1597+-0.0049
TDS=0.018+-0.017

24 0.2411 0.3594 0.1757 E=(AL+3(1.0000))
x=0.2411+-0.0060
y=0.3594+-0.0055
z=0.1757+-0.0062
TDS=0.042+-0.026

8 0.3023 0.3023 0.3023 E=(O-2(1.0000))
x=0.3023+-0.0072
TDS=0

24 0.6351 0.0450 0.1316 E=(O-2(1.0000))
x=0.6351+-0.0093
y=0.0450+-0.0074
z=0.132+-0.011
TDS=0.024+-0.048

24 0.6257 0.1598 0.2665 E=(O-2(1.0000))
x=0.6257+-0.0078
y=0.1598+-0.0090
z=0.2665+-0.0079
TDS=0.013+-0.037

24 0.2543 0.2659 0.5032 E=(O-2(1.0000))
x=0.2543+-0.0078
y=0.2659+-0.0052
z=0.5032+-0.0074
TDS=0

24 0.1484 0.2588 0.2566 E=(O-2(1.0000))
x=0.1484+-0.0058
y=0.2588+-0.0085
z=0.2566+-0.0078
TDS=0

24 0.4172 0.0581 0.2400 E=(O-2(1.0000))
x=0.4172+-0.0070
y=0.0581+-0.0070
z=0.2400+-0.0075
TDS=0

24 0.0447 0.1090 0.3200 E=(O-2(1.0000))
x=0.0447+-0.0065
y=0.1090+-0.0077
z=0.3200+-0.0065
TDS=0

24 0.5700 0.3014 0.2529 E=(O-2(1.0000))
x=0.5700+-0.0076
y=0.3014+-0.0063
z=0.2529+-0.0086
TDS=0

24 0.3959 0.2562 0.0867 E=(O-2(1.0000))
x=0.396+-0.011
y=0.256+-0.010
z=0.0867+-0.0099
TDS=0.046+-0.053

24 0.0541 0.2786 0.2574 E=(O-2(1.0000))
x=0.0541+-0.0061
y=0.2786+-0.0067
z=0.2574+-0.0068
TDS=0

24 0.1555 0.1057 0.3413 E=(O-2(1.0000))
x=0.1555+-0.0060
y=0.1057+-0.0073
z=0.3413+-0.0076
TDS=0

24 0.2595 0.2306 0.3677 E=(O-2(1.0000))
x=0.2595+-0.0078
y=0.2306+-0.0076
z=0.3677+-0.0074
TDS=0.010+-0.038

24 0.0557 0.1061 0.2219 E=(O-2(1.0000))
x=0.0557+-0.0065
y=0.1061+-0.0074
z=0.2219+-0.0074
TDS=0.006+-0.027

24 0.0402 -0.1156 0.1973 E=(O-2(1.0000))
x=0.0402+-0.0090
y=-0.116+-0.012
z=0.197+-0.012
TDS=0.047+-0.059

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=2.002
Rphase=0.91%
UNIT=Nm
A=0.52395+-0.00050
C=1.5323+-0.0042
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.004502+-0.000012
pAl=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00403790
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.108+-0.036

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.200000

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.020+-0.037

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.20+-0.28

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.42+-0.66

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.080
Rphase=0.95%
UNIT=Nm

Anhang

A=0.30496+-0.00018
C=2.2773+-0.0018
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.009660+-0.000013
pAl=0.125000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00288891
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.1250),FE+3(0.1250))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.026+-0.014

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.183+-0.054

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.869
Rphase=1.10%
UNIT=NM
A=0.30628+-0.00022
C=2.6011+-0.0021
B1=0.00300000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=106.103
GrainSize(0,1,0)=106.103
GrainSize(0,0,1)=106.103
my=0.009739+-0.000016
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000506+-0.000072
Atomic positions for phase LDHSO4

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3660 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.143+-0.094

18 0.0650 -0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

18 -0.0650 0.0650 0.4810 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6 0.0000 0.0000 0.1069 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.1+-1.2

6 0.0000 0.0000 0.2262 E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.1658 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

6 0.0000 0.0000 0.1673 E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase LDHNoL

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.357
Rphase=2.83%
UNIT=NM
A=0.35531+-0.00012
C=1.69788+-0.00084
B1=0.00000100000
k1=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=420906
GrainSize(0,1,0)=420906
GrainSize(0,0,1)=420906
my=0.046246+-0.000049
pO=1.00000
GEWICHT=0.000297+-0.000023
Atomic positions for phase LDHNoL

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+2(1.0000))

TDS=0.100000

6 0.0000 0.0000 0.2763 E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.681
Rphase=0.80%
UNIT=NM
A=1.0575+-0.0048
B=0.302100
C=1.06000
BETA=90.75+-0.40
B1=0.0152000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=20.9414
GrainSize(0,1,0)=20.9414
GrainSize(0,0,1)=20.9414
my=0.07009+-0.00032
GEWICHT=0.000299+-0.000075
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase U3Si2

SpacegroupNo=127
HermannMauguin=P4/m2_1/b2/m
XrayDensity=12.139
Rphase=0.91%
UNIT=NM
A=0.73286+-0.00029
C=0.39235+-0.00017
B1=0.0089+-0.0056
k1=0.9+-3.3
GrainSize(1,0,0)=36.0+-3.6
GrainSize(1,1,0)=36.0+-3.6
GrainSize(0,0,1)=36.0+-3.6
my=0.32974+-0.00035
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000290735
Atomic positions for phase U3Si2

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(U(1.0000))
TDS=0.0200000

4 0.1821 0.6821 0.5000 E=(U(1.0000))
TDS=0.00700000

4 0.3841 0.8841 0.0000 E=(SI(1.0000))
TDS=0.012+-0.033

Local parameters and GOALs for phase Greenrust

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.339
Rphase=0.87%
UNIT=NM
A=0.32196+-0.00022
C=2.3694+-0.0036
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207

Anhang

GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.040684+-0.000069
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000975744
Atomic positions for phase Greenrust

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.3750 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0300000

18 0.1000 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

18 0.2500 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALS for phase Iron

SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.877
Rphase=0.69%
UNIT=NM
A=0.286608+-0.000091
B1=0.00327+-0.00043
k1=0.00100000
GrainSize(1,0,0)=130+-17
my=0.23790+-0.00023
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000253066
Atomic positions for phase Iron

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE(1.0000))
TDS=0.0106+-0.0043

Local parameters and GOALS for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.678
Rphase=1.19%
UNIT=NM
A=0.32491+-0.00010
C=0.52057+-0.00016
B1=0.001183+-0.000042
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=269.0+-9.6
GrainSize(0,1,0)=269.0+-9.6
GrainSize(0,0,1)=269.0+-9.6
my=0.027693+-0.000026
GEWICHT=0.001742+-0.000029
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.01124+-0.00089

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0181+-0.0038

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Isopropanol, > 63 µm – 500 CPS:

Rp=0.52% Rpb=25.42% R=0.70% Rwp=0.69% Rexp=1.32%
Durbin-Watson d=0.73
l-rho=3.14%

Global parameters and GOALS

Lesukit1/denom=0.305+-0.032
LDH2H/denom=0.221+-0.063
LDH3R/denom=0.208+-0.021
LDHSO4/denom=0.0333+-0.0059
LDHNoIL/denom=0.0181+-0.0023
Akagancite/denom=0.0112+-0.0039
U3Si2/denom=0.0220+-0.0023
Greenrust/denom=0.0544+-0.0081
Iron/denom=0.0194+-0.0025
Zincite/denom=0.1078+-0.0095
amorph=0.670+-0.033
EPS1=0.0008+-0.0011
EPS2=-0.0015+-0.0010

Local parameters and GOALS for phase Lesukit1

SpacegroupNo=197

HermannMauguin=I23
XrayDensity=2.117
Rphase=0.74%
UNIT=NM
A=1.98084+-0.00071
B1=0.00200000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=159.155
GrainSize(3,2,1)=159.155
GrainSize(2,1,1)=159.155
my=0.0087272+-0.0000094
pC11=0.450000
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.00501529
Atomic positions for phase Lesukit1

8 0.1430 0.1430 0.1430 E=(CL-1(0.4500))
x=0.1430+-0.0078
TDS=0

8 0.5803 0.5803 0.5803 E=(CL-1(0.5500))
x=0.580+-0.019
TDS=0.11+-0.16

12 0.1116 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.112+-0.021
TDS=0.32+-0.36

12 0.2539 0.0000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.254+-0.021
TDS=0.22+-0.17

12 0.2625 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.263+-0.015
TDS=0.16+-0.13

12 0.4559 0.5000 0.0000 E=(CL-1(1.0000))
x=0.456+-0.025
TDS=0.500000

8 0.2500 0.2500 0.2500 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0

24 0.3383 0.1771 0.3590 E=(AL+3(1.0000))
x=0.3383+-0.0041
y=0.1771+-0.0039
z=0.3590+-0.0036
TDS=0

24 0.1529 0.3236 0.4203 E=(AL+3(1.0000))
x=0.153+-0.011
y=0.324+-0.011
z=0.420+-0.011
TDS=0.111+-0.056

24 0.2523 0.0895 0.2430 E=(AL+3(1.0000))
x=0.2523+-0.0053
y=0.0895+-0.0045
z=0.2430+-0.0048
TDS=0.004+-0.019

24 0.2643 0.3221 0.1909 E=(AL+3(1.0000))
x=0.2643+-0.0045
y=0.3221+-0.0043
z=0.1909+-0.0036
TDS=0.001+-0.019

8 0.2650 0.2650 0.2650 E=(O-2(1.0000))
x=0.265000
TDS=0.015+-0.085

24 0.3948 0.0715 0.1542 E=(O-2(1.0000))
x=0.3948+-0.0080
y=0.0715+-0.0085
z=0.1542+-0.0083
TDS=0

24 0.6852 0.1260 0.3200 E=(O-2(1.0000))
x=0.6852+-0.0083
y=0.1260+-0.0073
z=0.3200+-0.0083
TDS=0

24 0.3363 0.2662 0.5969 E=(O-2(1.0000))
x=0.3363+-0.0082
y=0.2662+-0.0098
z=0.5969+-0.0096
TDS=0

Anhang

```
24  -0.0364 0.3461 0.3466  E=(O-2(1.0000))
x=-0.0364+-0.0077
y=0.3461+-0.0087
z=0.3466+-0.0081
TDS=0

24  0.4822 0.0823 0.2887  E=(O-2(1.0000))
x=0.4822+-0.0073
y=0.0823+-0.0082
z=0.2887+-0.0089
TDS=0

24  0.0183 0.1500 0.3621  E=(O-2(1.0000))
x=0.0183+-0.0083
y=0.1500+-0.0075
z=0.3621+-0.0088
TDS=0

24  0.8307 0.2934 0.4310  E=(O-2(1.0000))
x=0.831+-0.010
y=0.2934+-0.0093
z=0.4310+-0.0097
TDS=0

24  0.3590 0.2710 0.0365  E=(O-2(1.0000))
x=0.359+-0.010
y=0.2710+-0.0083
z=0.0365+-0.0080
TDS=0

24  -0.0580 0.1871 0.1779  E=(O-2(1.0000))
x=-0.0580+-0.0080
y=0.1871+-0.0089
z=0.1779+-0.0086
TDS=0

24  0.0623 0.2072 0.2330  E=(O-2(1.0000))
x=0.0623+-0.0079
y=0.2072+-0.0088
z=0.2330+-0.0088
TDS=0

24  0.5815 0.2507 0.4099  E=(O-2(1.0000))
x=0.582+-0.011
y=0.2507+-0.0088
z=0.4099+-0.0083
TDS=0.001+-0.035

24  0.0576 0.0501 0.4024  E=(O-2(1.0000))
x=0.0576+-0.0095
y=0.0501+-0.0077
z=0.4024+-0.0078
TDS=0.002+-0.039

24  -0.1443 -0.2350 0.1943  E=(O-2(1.0000))
x=-0.144+-0.013
y=-0.235+-0.014
z=0.194+-0.019
TDS=0.08+-0.11

Local parameters and GOALS for phase LDH2H
*****
SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=2.009
Rphase=0.81%
UNIT=NM
A=0.5250+-0.0012
C=1.5209+-0.0016
BI=0.0150000
kl=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.004518+-0.000021
pAl=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00365413
Atomic positions for phase LDH2H
-----
4  0.3333 0.6667 0.2430  E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.124+-0.057

2  0.0000 0.0000 0.2590  E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.200000

6  0.6510 0.0000 0.3250  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.13+-0.11

6  0.3180 0.0000 0.1900  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3  0.2440 0.0000 0.0000  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.15+-0.15

3  0.5980 0.0000 0.5000  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.31+-0.22

Local parameters and GOALS for phase LDH3R
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.979
Rphase=0.75%
UNIT=NM
A=0.30503+-0.00016
C=2.2797+-0.0028
BI=0.0150000
kl=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0043819+-0.0000065
pAl=0.250000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00343041
Atomic positions for phase LDH3R
-----
3  0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.0150000

6  0.0000 0.0000 0.3763  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18  0.1075 -0.1075 0.5003  E=(O-2(0.1666))
TDS=0.174+-0.048

Local parameters and GOALS for phase LDHSO4
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.870
Rphase=0.86%
UNIT=NM
A=0.30624+-0.00022
C=2.6004+-0.0022
BI=0.00300000
kl=1.00000
GrainSize(1,0,0)=106.103
GrainSize(0,1,0)=106.103
GrainSize(0,0,1)=106.103
my=0.009744+-0.000017
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000548+-0.000080
Atomic positions for phase LDHSO4
-----
3  0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))
TDS=0.0150000

6  0.0000 0.0000 0.3660  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.133+-0.085

18  0.0650 -0.0650 0.4810  E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

18  -0.0650 0.0650 0.4810  E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

6  0.0000 0.0000 0.1069  E=(O-2(0.0478))
TDS=0.2+-1.5

6  0.0000 0.0000 0.2262  E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

6  0.0000 0.0000 0.1658  E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

6  0.0000 0.0000 0.1673  E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALS for phase LDHNoIL
*****
SpacegroupNo=166
```

Anhang

HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.358
Rphase=2.41%
UNIT=NM
A=0.35528+-0.00014
C=1.69774+-0.00094
B1=0.00000100000
k1=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=420906
GrainSize(0,1,0)=420906
GrainSize(0,0,1)=420906
my=0.046258+-0.000055
pO=1.00000
GEWICHT=0.000289+-0.000025
Atomic positions for phase LDHNoLL

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+2(1.0000))
TDS=0.100000

6 0.0000 0.0000 0.2763 E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.770
Rphase=0.70%
UNIT=NM
A=1.0595+-0.0012
B=0.30166+-0.00033
C=1.0345+-0.0011
BETA=90.393+-0.098
B1=0.0026+-0.0030
k1=0
GrainSize(1,0,0)=162+-189
GrainSize(0,1,0)=162+-189
GrainSize(0,0,1)=162+-189
my=0.07178+-0.00012
GEWICHT=0.000176+-0.000063
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0100000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase U3Si2

SpacegroupNo=127
HermannMauguin=P4/m2_1/b2/m
XrayDensity=12.138
Rphase=0.77%
UNIT=NM
A=0.73297+-0.00033
C=0.39227+-0.00020
B1=0.0100000
k1=0.44+-0.37
GrainSize(1,0,0)=35.7+-3.5
GrainSize(1,1,0)=35.7+-3.5
GrainSize(0,0,1)=35.7+-3.5
my=0.32971+-0.00039
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000285121
Atomic positions for phase U3Si2

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(U(1.0000))
TDS=0.0200000

4 0.1821 0.6821 0.5000 E=(U(1.0000))
TDS=0.00700000

4 0.3841 0.8841 0.0000 E=(SI(1.0000))
TDS=0.0200000

Local parameters and GOALs for phase Greenrust

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.339
Rphase=0.72%
UNIT=NM
A=0.32173+-0.00027
C=2.3722+-0.0038
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.040693+-0.000079
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000873865
Atomic positions for phase Greenrust

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.010+-0.012

6 0.0000 0.0000 0.3750 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0300000

18 0.1000 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

18 0.2500 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Iron

SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.879
Rphase=0.58%
UNIT=NM
A=0.28659+-0.00010
B1=0.00341+-0.00047
k1=0.00100000
GrainSize(1,0,0)=124+-17
my=0.23794+-0.00025
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000269504
Atomic positions for phase Iron

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE(1.0000))
TDS=0.0117+-0.0047

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.679
Rphase=0.99%
UNIT=NM
A=0.32489+-0.00011
C=0.52055+-0.00018
B1=0.001187+-0.000046
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=268+-10
GrainSize(0,1,0)=268+-10
GrainSize(0,0,1)=268+-10
my=0.027698+-0.000029
GEWICHT=0.001749+-0.000031
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.0114+-0.0010

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0221+-0.0046

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Isopropanol, > 63 µm – 600 CPS:

Rp=0.44% Rpb=25.47% R=0.59% Rwp=0.59% Rexp=1.21%
Durbin-Watson d=0.73
l-rho=3.12%

Global parameters and GOALs

Anhang

```
Lesukit1/denom=0.347+-0.045
LDH2H/denom=0.274+-0.025
LDH3R/denom=0.157+-0.015
LDHSO4/denom=0.0264+-0.0042
LDHNoIL/denom=0.0145+-0.0017
Akagancite/denom=0.0178+-0.0050
U3Si2/denom=0.0171+-0.0017
Greenrust/denom=0.0470+-0.0055
Iron/denom=0.0154+-0.0021
Zincite/denom=0.0842+-0.0069
amorph=0.567+-0.039
EPS1=0.0017+-0.0012
EPS2=-0.0023+-0.0011

Local parameters and GOALs for phase Lesukit1
*****
SpacegroupNo=197
HermannMauguin=123
XrayDensity=2.119
Rphase=0.64%
UNIT=NM
A=1.98038+-0.00080
B1=0.00200000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=159.155
GrainSize(3,2,1)=159.155
GrainSize(2,1,1)=159.155
my=0.008733+-0.000011
pCl1=0.550000
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.00706936
Atomic positions for phase Lesukit1
-----
      8      0.0926  0.0926  0.0926      E=(CL-1(0.5500))
x=0.093+-0.024
TDS=0.18+-0.35

      8      0.3543  0.3543  0.3543      E=(CL-1(0.4500))
x=0.354+-0.053
TDS=0.500000

     12      0.1668  0.0000  0.0000      E=(CL-1(1.0000))
x=0.167+-0.014
TDS=0.099+-0.064

     12      0.3512  0.0000  0.0000      E=(CL-1(1.0000))
x=0.351+-0.011
TDS=0.063+-0.050

     12      -0.0005  0.5000  0.0000      E=(CL-1(1.0000))
x=-0.00+-0.57
TDS=0.109+-0.074

     12      0.3376  0.5000  0.0000      E=(CL-1(1.0000))
x=0.338+-0.013
TDS=0.105+-0.062

      8      0.2500  0.2500  0.2500      E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.105+-0.080

     24      0.3816  0.2157  0.4130      E=(AL+3(1.0000))
x=0.3816+-0.0061
y=0.2157+-0.0051
z=0.4130+-0.0063
TDS=0.029+-0.032

     24      0.1870  0.3187  0.3694      E=(AL+3(1.0000))
x=0.1870+-0.0067
y=0.3187+-0.0060
z=0.3694+-0.0062
TDS=0.032+-0.030

     24      0.1664  0.0866  0.1951      E=(AL+3(1.0000))
x=0.166+-0.035
y=0.087+-0.031
z=0.195+-0.026
TDS=0.29+-0.26

     24      0.1908  0.2527  0.1285      E=(AL+3(1.0000))
x=0.1908+-0.0052
y=0.2527+-0.0064
z=0.1285+-0.0053
TDS=0.015+-0.021

      8      0.3250  0.3250  0.3250      E=(O-2(1.0000))
x=0.325000
TDS=0.500000

     24      0.4097  0.1591  0.1754      E=(O-2(1.0000))

x=0.4097+-0.0089
y=0.1591+-0.0097
z=0.1754+-0.0074
TDS=0

     24      0.5625  0.2275  0.2267      E=(O-2(1.0000))
x=0.563+-0.012
y=0.228+-0.015
z=0.227+-0.013
TDS=0.069+-0.100

     24      0.3365  0.2922  0.5753      E=(O-2(1.0000))
x=0.337+-0.012
y=0.292+-0.012
z=0.575+-0.012
TDS=0.018+-0.050

     24      0.1661  0.2589  0.3493      E=(O-2(1.0000))
x=0.1661+-0.0098
y=0.259+-0.014
z=0.3493+-0.0096
TDS=0.023+-0.048

     24      0.4267  0.0655  0.3666      E=(O-2(1.0000))
x=0.4267+-0.0095
y=0.0655+-0.0080
z=0.3666+-0.0074
TDS=0

     24      0.0789  0.0806  0.3721      E=(O-2(1.0000))
x=0.0789+-0.0090
y=0.0806+-0.0087
z=0.372+-0.010
TDS=0

     24      0.6422  0.2205  0.2031      E=(O-2(1.0000))
x=0.6422+-0.0081
y=0.220+-0.011
z=0.2031+-0.0093
TDS=0

     24      0.4880  0.3588  0.0816      E=(O-2(1.0000))
x=0.4880+-0.0075
y=0.3588+-0.0079
z=0.0816+-0.0077
TDS=0

     24      0.1298  0.1135  0.2860      E=(O-2(1.0000))
x=0.1298+-0.0096
y=0.1135+-0.0073
z=0.2860+-0.0090
TDS=0

     24      -0.0071  0.2435  0.2244      E=(O-2(1.0000))
x=-0.007+-0.013
y=0.243+-0.014
z=0.2244+-0.0087
TDS=0.024+-0.046

     24      0.2811  0.1164  0.4377      E=(O-2(1.0000))
x=0.281+-0.010
y=0.116+-0.011
z=0.438+-0.010
TDS=0.033+-0.063

     24      0.0446  0.0516  0.3209      E=(O-2(1.0000))
x=0.045+-0.011
y=0.0516+-0.0093
z=0.3209+-0.0097
TDS=0.023+-0.053

     24      0.0804 -0.0333  0.2320      E=(O-2(1.0000))
x=0.0804+-0.0077
y=-0.0333+-0.0081
z=0.2320+-0.0086
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase LDH2H
*****
SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=2.012
Rphase=0.71%
UNIT=NM
A=0.52439+-0.00090
C=1.5221+-0.0018
B1=0.0150000
```

Anhang

```
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.004525+-0.000016
pAl=1.00000
GEWICHT=0.00559+-0.00050
Atomic positions for phase LDH2H
-----
  4   0.3333   0.6667   0.2430   E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.144+-0.052

  2   0.0000   0.0000   0.2590   E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.200000

  6   0.6510   0.0000   0.3250   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.165+-0.068

  6   0.3180   0.0000   0.1900   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

  3   0.2440   0.0000   0.0000   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.17+-0.13

  3   0.5980   0.0000   0.5000   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.41+-0.24

Local parameters and GOALs for phase LDH3R
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.985
Rphase=0.66%
UNIT=NM
A=0.30529+-0.00018
C=2.2689+-0.0041
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0043951+-0.0000086
pAl=0.250000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00321115
Atomic positions for phase LDH3R
-----
  3               0.0000           0.0000           0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.0150000

  6   0.0000   0.0000   0.3763   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

 18   0.1075 -0.1075   0.5003   E=(O-2(0.1666))
TDS=0.213+-0.078

Local parameters and GOALs for phase LDHSO4
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.865
Rphase=0.78%
UNIT=NM
A=0.30683+-0.00023
C=2.5974+-0.0024
B1=0.00300000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=106.103
GrainSize(0,1,0)=106.103
GrainSize(0,0,1)=106.103
my=0.009718+-0.000017
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000537+-0.000078
Atomic positions for phase LDHSO4
-----
  3               0.0000           0.0000           0.0000
E=(MG+2(0.6250),FE+3(0.1250),AL+3(0.2500))
TDS=0.0150000

  6   0.0000   0.0000   0.3660   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.108+-0.078

 18   0.0650 -0.0650   0.4810   E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

 18  -0.0650   0.0650   0.4810   E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

  6   0.0000   0.0000   0.1069   E=(O-2(0.0478))
TDS=0.200000

  6   0.0000   0.0000   0.2262   E=(O-2(0.0478))
TDS=0.0100000

  6   0.0000   0.0000   0.1658   E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

  6   0.0000   0.0000   0.1673   E=(S(0.0478))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase LDHNoIL
*****
SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.367
Rphase=2.05%
UNIT=NM
A=0.35463+-0.00015
C=1.6971+-0.0011
B1=0.00000100000
k1=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=420906
GrainSize(0,1,0)=420906
GrainSize(0,0,1)=420906
my=0.046445+-0.000062
pO=1.00000
GEWICHT=0.000287+-0.000027
Atomic positions for phase LDHNoIL
-----
  3   0.0000   0.0000   0.0000   E=(FE+2(1.0000))
TDS=0.100000

  6   0.0000   0.0000   0.2763   E=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite
*****
SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.694
Rphase=0.60%
UNIT=NM
A=1.0543+-0.0063
B=0.3020+-0.0013
C=1.06000
BETA=91.17+-0.42
B1=0.0152000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=20.9414
GrainSize(0,1,0)=20.9414
GrainSize(0,0,1)=20.9414
my=0.07035+-0.00041
GEWICHT=0.000347+-0.000092
Atomic positions for phase Akaganeite
-----
  4   0.8580   0.0000   0.3410   E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

  4   0.3390   0.0000   0.1410   E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.00300000

  4   0.6630   0.0000   0.2900   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  4   0.6570   0.0000   0.0300   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  4   0.2930   0.0000   0.3570   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  4   0.0390   0.0000   0.3320   E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

  2   0.0000   0.0000   0.0000   E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase U3Si2
*****
SpacegroupNo=127
HermannMauguin=P4/m2_1/b2/m
XrayDensity=12.151
Rphase=0.64%
```


Anhang

UNIT=NM
A=0.73278+-0.00036
C=0.39204+-0.00022
B1=0.0100000
k1=0.36+-0.39
GrainSize(1,0,0)=36.4+-4.0
GrainSize(1,1,0)=36.4+-4.0
GrainSize(0,0,1)=36.4+-4.0
my=0.33007+-0.00043
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000274646
Atomic positions for phase U3Si2

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(U(1.0000))
TDS=0.0200000

4 0.1821 0.6821 0.5000 E=(U(1.0000))
TDS=0.00700000

4 0.3841 0.8841 0.0000 E=(Si(1.0000))
TDS=0.0200000

Local parameters and GOALs for phase Greenrust

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.343
Rphase=0.61%
UNIT=NM
A=0.32167+-0.00028
C=2.3698+-0.0040
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.040750+-0.000082
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000935344
Atomic positions for phase Greenrust

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.0100000

6 0.0000 0.0000 0.3750 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0300000

18 0.1000 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

18 0.2500 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Iron

SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.885
Rphase=0.51%
UNIT=NM
A=0.28652+-0.00011
B1=0.00319+-0.00049
k1=0.00100000
GrainSize(1,0,0)=133+-21
my=0.23812+-0.00028
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000263814
Atomic positions for phase Iron

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE(1.0000))
TDS=0.0122+-0.0053

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.683
Rphase=0.89%
UNIT=NM
A=0.32481+-0.00013
C=0.52041+-0.00021
B1=0.001165+-0.000049
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=273+-12
GrainSize(0,1,0)=273+-12
GrainSize(0,0,1)=273+-12
my=0.027720+-0.000033
GEWICHT=0.001692+-0.000044
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.0107+-0.0011

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0148+-0.0057

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Wasser, < 2 µm:

Rp=6.28% Rpb=10.88% R=7.05% Rwp=7.95% Rexp=3.68%
Durbin-Watson d=0.56
l-rho=1.05%

Global parameters and GOALs

LDH3R/denom=0.0064+-0.0013
LDH2H/denom=0.00131+-0.00071
Gibbsite/denom=0.3199+-0.0043
Bayerite/denom=0.5314+-0.0044
Nordstrandite/denom=0.0181+-0.0013
Akaganeite/denom=0.0173+-0.0012
Zincite/denom=0.10558+-0.00091
amorph=0.2843+-0.0069
EPS1=-0.00106+-0.00035
EPS2=0.00033+-0.00033

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.933
Rphase=11.20%
UNIT=NM
A=0.30891+-0.00041
C=2.2759+-0.0043
B1=0.0136+-0.0042
k1=0.00100000
GrainSize(1,0,0)=31.1+-9.5
GrainSize(1,1,0)=31.1+-9.5
GrainSize(0,0,1)=31.1+-9.5
my=0.004279+-0.000011
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000414+-0.000087
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.28+-0.21

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=1.967
Rphase=9.92%
UNIT=NM
A=0.52841+-0.00058
C=1.53300
B1=0.00100000
k1=0.00100000
GrainSize(1,0,0)=424.014
GrainSize(0,0,1)=424.014
my=0.0044247+-0.0000097
pAl=1.00000
GEWICHT=0.000085+-0.000046
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.0150000

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.12+-0.56

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

Anhang

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase Gibbsite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12₁/n1
XrayDensity=2.343
Rphase=8.47%
UNIT=NM
A=0.86695+-0.00012
B=0.506449+-0.000076
C=0.97051+-0.00014
BETA=93.9058+-0.0079
BI=0.0100000
kl=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(0,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.0059063+-0.0000021
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.0206071
Atomic positions for phase Gibbsite

4 0.1679 0.5291 -0.0022 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0436+-0.0052

4 0.3344 0.0237 -0.0024 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0136+-0.0037

4 0.1781 0.2182 -0.1116 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0183+-0.0051

4 0.6695 0.6560 -0.1027 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.4984 0.1304 -0.1045 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 -0.0204 0.6291 -0.1071 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.2970 0.7175 -0.1058 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0160+-0.0054

4 0.8192 0.1488 -0.1019 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

Local parameters and GOALs for phase Bayerite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12₁/n1
XrayDensity=2.400
Rphase=6.66%
UNIT=NM
A=0.506631+-0.000057
B=0.868146+-0.000095
C=0.94342+-0.00011
BETA=90.2442+-0.0022
BI=0.00415+-0.00014
kl=0.37+-0.13
GrainSize(1,0,0)=87.6+-1.1
GrainSize(0,1,0)=87.6+-1.1
GrainSize(0,0,1)=87.6+-1.1
my=0.0060513+-0.0000020
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.0342301
Atomic positions for phase Bayerite

4 0.5114 0.1642 0.0004 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0168+-0.0022

4 0.0326 0.3315 -0.0015 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0110+-0.0022

4 0.1299 0.5072 0.3875 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0090+-0.0066

4 0.3573 0.3254 0.1020 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0043+-0.0041

4 0.7122 0.3057 0.3829 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

4 0.8819 0.4928 0.1111 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0253+-0.0082

4 0.6578 0.6747 0.3988 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0143+-0.0047

4 0.2829 0.6938 0.1142 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0288+-0.0032

Local parameters and GOALs for phase Nordstrandite

SpacegroupNo=2
HermannMauguin=P-1
XrayDensity=2.344
Rphase=8.14%
UNIT=NM
A=0.51200+-0.00021
B=0.50889+-0.00018
C=0.51178+-0.00017
ALPHA=70.522+-0.028
BETA=74.036+-0.021
GAMMA=58.400+-0.027
BI=0.00100000
kl=1.00000
GrainSize(1,0,0)=318.310
GrainSize(0,1,0)=318.310
GrainSize(0,0,1)=318.310
my=0.0059090+-0.0000026
GEWICHT=0.001165+-0.000085
Atomic positions for phase Nordstrandite

2 0.3370 0.3330 0.0100 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.100000

2 0.3190 0.9330 0.2420 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.9430 0.5910 0.2030 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.6220 0.2850 0.2080 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.782
Rphase=9.46%
UNIT=NM
A=1.0444+-0.0048
B=0.302100
C=1.0445+-0.0048
BETA=90.13+-0.23
BI=0.0139+-0.0017
kl=0
GrainSize(1,0,0)=30.6+-3.7
GrainSize(0,1,0)=30.6+-3.7
GrainSize(0,0,1)=30.6+-3.7
my=0.072023+-0.000059
GEWICHT=0.001098+-0.000077
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

Anhang

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6₃mc
XrayDensity=5.667
Rphase=8.12%
UNIT=NM
A=0.325122+-0.000036
C=0.520912+-0.000057
B1=0.001663+-0.000020
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=191.4+-2.4
GrainSize(0,1,0)=191.4+-2.4
GrainSize(0,0,1)=191.4+-2.4
my=0.0276399+-0.0000091
GEWICHT=0.006763+-0.000048
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.01237+-0.00035

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0245+-0.0017

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Wasser, < 2 µm (Solovvov –DDM):

Rp=22.71% R=20.12% Rwp=24.78% Rexp=8.72%

Global parameters and GOALS

LDH3R/denom =0.00293+-0.00062
LDH2H/denom=0.0056+-0.0017
Gibbsite/denom=0.2744+-0.0044
Bayerite/denom=0.5632+-0.0046
Nordstrandite/denom=0.0206+-0.0017
Akagancite/denom=0.0218+-0.0014
Zincite/denom=0.1116+-0.0014
amorph=0.3274+-0.0098
EPS1=-0.00034+-0.00029
EPS2=-0.00039+-0.00028

Local parameters and GOALS for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.128
UNIT=NM
A=0.300000
C=2.30000
B1=0.0195+-0.0058
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=16.3+-4.9
GrainSize(1,1,0)=16.3+-4.9
GrainSize(0,0,1)=16.3+-4.9
my=0.00988322
pAl=0.125000
GEWICHT=0.000182+-0.000039
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.1250),FE+3(0.1250))
TDS=0.200000

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.800000

Local parameters and GOALS for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=1.988
UNIT=NM
A=0.53121+-0.00031
C=1.53300
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.0066+-0.0076
pAl=0.84+-0.55
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000349213
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))

TDS=0.0150000

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(0.8376),FE+3(0.1624))
TDS=0.0150000

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.11+-0.11

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALS for phase Gibbsite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12₁/n1
XrayDensity=2.341
UNIT=NM
A=0.867139+-0.000092
B=0.506821+-0.000057
C=0.97035+-0.00012
BETA=93.9637+-0.0047
B1=0.0100000
k1=0.857+-0.052
GrainSize(1,0,0)=32.63+-0.31
GrainSize(0,1,0)=32.63+-0.31
GrainSize(0,0,1)=32.63+-0.31
my=0.0059020+-0.0000017
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.0171199
Atomic positions for phase Gibbsite

4 0.1679 0.5291 -0.0022 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.3344 0.0237 -0.0024 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0416+-0.0032

4 0.1781 0.2182 -0.1116 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0530+-0.0068

4 0.6695 0.6560 -0.1027 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.4984 0.1304 -0.1045 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0199+-0.0060

4 -0.0204 0.6291 -0.1071 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0082+-0.0050

4 0.2970 0.7175 -0.1058 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0263+-0.0056

4 0.8192 0.1488 -0.1019 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0057+-0.0053

4 0.1679 0.5291 -0.0022 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.3344 0.0237 -0.0024 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0416+-0.0032

4 0.1781 0.2182 -0.1116 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0530+-0.0068

4 0.6695 0.6560 -0.1027 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.4984 0.1304 -0.1045 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0199+-0.0060

4 -0.0204 0.6291 -0.1071 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0082+-0.0050

4 0.2970 0.7175 -0.1058 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0263+-0.0056

4 0.8192 0.1488 -0.1019 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0057+-0.0053

Local parameters and GOALS for phase Bayerite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12₁/n1
XrayDensity=2.402
UNIT=NM
A=0.506604+-0.000048
B=0.867870+-0.000082
C=0.943225+-0.000093
BETA=90.2476+-0.0016
B1=0.00386+-0.00013
k1=0.55+-0.15
GrainSize(1,0,0)=90.15+-0.81
GrainSize(0,1,0)=90.15+-0.81
GrainSize(0,0,1)=90.15+-0.81
my=0.0060548+-0.0000017
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.0351346
Atomic positions for phase Bayerite

4 0.5114 0.1642 0.0004 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0196+-0.0013

4 0.0326 0.3315 -0.0015 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0100000

4 0.1299 0.5072 0.3875 E=(O-2(1.0000))

Anhang

TDS=0.0140+-0.0043

4 0.3573 0.3254 0.1020 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0309+-0.0031

4 0.7122 0.3057 0.3829 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0093+-0.0029

4 0.8819 0.4928 0.1111 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0390+-0.0058

4 0.6578 0.6747 0.3988 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0163+-0.0027

4 0.2829 0.6938 0.1142 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0247+-0.0036

Local parameters and GOALs for phase Nordstrandite

SpacegroupNo=2
HermannMauguin=P-1
XrayDensity=2.342
UNIT=NM
A=0.511560+-0.000075
B=0.50717+-0.00010
C=0.51420+-0.00031
ALPHA=70.413+-0.024
BETA=73.666+-0.020
GAMMA=58.596+-0.012
B1=0.00100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=318.310
GrainSize(0,1,0)=318.310
GrainSize(0,0,1)=318.310
my=0.0059036+-0.0000039
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00128293
Atomic positions for phase Nordstrandite

2 0.3370 0.3330 0.0100 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0308+-0.0096

2 0.3190 0.9330 0.2420 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.044+-0.014

2 0.9430 0.5910 0.2030 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.6220 0.2850 0.2080 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.685
UNIT=NM
A=1.07000
B=0.30206+-0.00011
C=1.04655+-0.00029
BETA=89.050+-0.044
B1=0.01113+-0.00019
k1=0.04+-0.28
GrainSize(1,0,0)=36.5+-2.0
GrainSize(0,1,0)=36.5+-2.0
GrainSize(0,0,1)=36.5+-2.0
my=0.070179+-0.000029
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.00133658
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00300000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.025+-0.015

4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.670
UNIT=NM
A=0.325049+-0.000030
C=0.520798+-0.000049
B1=0.001682+-0.000017
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=189.3+-1.9
GrainSize(0,1,0)=189.3+-1.9
GrainSize(0,0,1)=189.3+-1.9
my=0.0276583+-0.0000077
GEWICHT=0.006922+-0.000079
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.01484+-0.00052

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0383+-0.0030

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Wasser, 2 – 63 µm (Solovyov –DDM):

Rp=21.64% R=17.31% Rwp=23.97% Rexp=10.08%

Global parameters and GOALs

Nordstrandite/denom=0.0868+-0.0026
Gibbsite/denom=0.1975+-0.0043
Bayerite/denom=0.4596+-0.0054
LDH3R/denom=0.0039+-0.0012
LDH2H/denom=0.0057+-0.0019
Akaganeite/denom=0.0161+-0.0011
U₃Si₂/denom=0.01640+-0.00040
Greenrust/denom=0.00081+-0.00019
Phillipsit/denom=0.0739+-0.0032
Hibschit/denom=0.0205+-0.0022
Zincite/denom=0.1188+-0.0017
amorph=0.4777+-0.0085
EPS1=0.00033+-0.00031
EPS2=0.00040+-0.00029

Local parameters and GOALs for phase Nordstrandite

SpacegroupNo=2
HermannMauguin=P-1
XrayDensity=2.306
UNIT=NM
A=0.51692+-0.00012
B=0.50498+-0.00019
C=0.51517+-0.00014
ALPHA=71.093+-0.028
BETA=74.574+-0.017
GAMMA=58.773+-0.023
B1=0.0100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(0,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.0058129+-0.0000023
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00323753
Atomic positions for phase Nordstrandite

2 0.3370 0.3330 0.0100 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.3190 0.9330 0.2420 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

2 0.9430 0.5910 0.2030 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.6220 0.2850 0.2080 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Gibbsite

SpacegroupNo=14

Anhang

HermannMauguin=P12_1/n1
XrayDensity=2.343
UNIT=NM
A=0.86725+-0.00011
B=0.506753+-0.000065
C=0.96940+-0.00016
BETA=93.874+-0.013
BI=0.0100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(0,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.0059072+-0.0000020
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.00736730
Atomic positions for phase Gibbsite

4 0.1679 0.5291 -0.0022 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0063+-0.0044

4 0.3344 0.0237 -0.0024 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0144+-0.0050

4 0.1781 0.2182 -0.1116 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0217+-0.0071

4 0.6695 0.6560 -0.1027 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.4984 0.1304 -0.1045 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0261+-0.0097

4 -0.0204 0.6291 -0.1071 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0186+-0.0087

4 0.2970 0.7175 -0.1058 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

4 0.8192 0.1488 -0.1019 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

Local parameters and GOALs for phase Bayerite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12_1/n1
XrayDensity=2.403
UNIT=NM
A=0.506460+-0.000051
B=0.867874+-0.000085
C=0.943175+-0.000099
BETA=90.2350+-0.0023
BI=0.004926+-0.000056
k1=0.000100000
GrainSize(1,0,0)=86.14+-0.98
GrainSize(0,1,0)=86.14+-0.98
GrainSize(0,0,1)=86.14+-0.98
my=0.0060568+-0.0000018
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.0171444
Atomic positions for phase Bayerite

4 0.5114 0.1642 0.0004 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0108+-0.0020

4 0.0326 0.3315 -0.0015 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0146+-0.0021

4 0.1299 0.5072 0.3875 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0395+-0.0091

4 0.3573 0.3254 0.1020 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0441+-0.0061

4 0.7122 0.3057 0.3829 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0048+-0.0050

4 0.8819 0.4928 0.1111 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0353+-0.0083

4 0.6578 0.6747 0.3988 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0221+-0.0046

4 0.2829 0.6938 0.1142 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0272+-0.0064

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166

HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=1.899
UNIT=NM
A=0.310000
C=2.30000
BI=0.0059+-0.0031
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=54+-28
GrainSize(1,1,0)=54+-28
GrainSize(0,0,1)=54+-28
my=0.00420493
pAl=0.250000
GEWICHT=0.000145+-0.000046
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.2500),FE+3(0.0000))
TDS=0.0150000

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.09+-0.13

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=1.954
UNIT=NM
A=0.53232+-0.00078
C=1.52097+-0.00090
BI=0.00500000
k1=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=84.1811
GrainSize(0,0,1)=84.1811
my=0.004395+-0.000013
pAl=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000213758
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.200000

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.200000

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.827
UNIT=NM
A=1.06882+-0.00066
B=0.292119+-0.000053
C=1.04298+-0.00030
BETA=89.826+-0.046
BI=0.00200000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=159.155
GrainSize(0,1,0)=159.155
GrainSize(0,0,1)=159.155
my=0.072887+-0.000049
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000587195
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))

Anhang

TDS=0.00300000	GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00275695
4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))	Atomic positions for phase Phillipsit
TDS=0.08000000	-----
4 0.2930 0.0000 0.3570 E=(O-2(1.0000))	4 0.7253 0.0068 0.2848 E=(AL+3(0.3750),SI+4(0.6250))
TDS=0.08000000	TDS=0.1000000
4 0.0390 0.0000 0.3320 E=(O-2(1.0000))	4 0.4217 0.1392 0.0449 E=(AL+3(0.3750),SI+4(0.6250))
TDS=0.00300000	TDS=0.01000000
2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(CL-1(0.6750))	4 0.0431 0.0252 0.2804 E=(AL+3(0.3750),SI+4(0.6250))
TDS=0.17+-0.11	TDS=0.1000000
Local parameters and GOALs for phase U3Si2	4 0.0829 0.1405 0.0030 E=(AL+3(0.3750),SI+4(0.6250))
*****	TDS=0.01000000
SpacegroupNo=127	4 0.0615 0.1129 0.1724 E=(O-2(1.0000))
HermannMauguin=P4/m2_1/b2/m	TDS=0.173+-0.055
XrayDensity=12.110	4 0.6291 0.5869 0.1499 E=(O-2(1.0000))
UNIT=NM	TDS=0.01900000
A=0.733208+-0.000074	4 0.5947 0.0960 0.2286 E=(O-2(1.0000))
C=0.392909+-0.000071	TDS=0.01900000
B1=0.00700+-0.00027	4 0.0399 0.9245 0.1868 E=(O-2(1.0000))
k1=0.0100000	TDS=0.2000000
GrainSize(1,0,0)=60.1+-2.3	4 0.8771 0.0449 0.2722 E=(O-2(1.0000))
GrainSize(1,1,0)=60.1+-2.3	TDS=0.052+-0.033
GrainSize(0,0,1)=60.1+-2.3	4 0.2793 0.3740 0.0853 E=(O-2(1.0000))
my=0.32896+-0.00011	TDS=0.2000000
GEWICHT=SPHAR8, MeanValue(GEWICHT)=0.000549933	4 0.7927 0.5220 0.5036 E=(O-2(1.0000))
k2=ANISOSQR, MeanValue(k2)=0.0000148863, sqrt3(det(k2))=0	TDS=0.2000000
Atomic positions for phase U3Si2	2 0.5455 0.2500 -0.0257 E=(O-2(1.0000))
-----	TDS=0.2000000
2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(U(1.0000))	2 0.0224 0.2500 -0.0610 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0388+-0.0022	TDS=0.01900000
4 0.1821 0.6821 0.5000 E=(U(1.0000))	2 0.8674 0.2500 0.2260 E=(K+1(0.5800))
TDS=0.00600000	TDS=0.4000000
4 0.3841 0.8841 0.0000 E=(SI(1.0000))	2 0.8451 0.2500 0.1870 E=(K+1(0.3000))
TDS=0	TDS=0.5000000
Local parameters and GOALs for phase Greenrust	4 0.6682 0.3745 0.5593 E=(CA+2(0.1560),NA+1(0.3650))
*****	TDS=0.02400000
SpacegroupNo=166	2 0.2177 0.2500 0.5627 E=(O-2(0.9100))
HermannMauguin=R-32/m	TDS=0.6000000
XrayDensity=2.325	2 0.2129 0.2500 0.4774 E=(O-2(0.9500))
UNIT=NM	TDS=0.44+-0.20
A=0.32289+-0.00058	4 0.3513 0.6450 0.1717 E=(O-2(0.8700))
C=2.37000	TDS=0.08000000
B1=0.00500000	4 0.5820 0.7860 0.5680 E=(O-2(0.2900))
k1=0.1+-2.9	TDS=0.0450000
GrainSize(1,0,0)=82+-132	4 0.5450 0.7350 0.5510 E=(O-2(0.1400))
GrainSize(0,0,1)=82+-132	TDS=0.08+-0.18
my=0.04044+-0.00015	4 0.5209 0.9854 0.5421 E=(O-2(0.4320))
GEWICHT=0.0000301+-0.0000068	TDS=0.7000000
Atomic positions for phase Greenrust	4 0.5984 0.8864 0.5662 E=(O-2(0.3000))
-----	TDS=0.1000000
3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))	Local parameters and GOALs for phase Hibschit
TDS=0.01000000	*****
6 0.0000 0.0000 0.3750 E=(O-2(1.0000))	SpacegroupNo=230
TDS=0.3000000	HermannMauguin=I4_1/a-32/d
18 0.1000 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0834))	XrayDensity=3.016
TDS=0.5000000	UNIT=NM
18 0.2500 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0418))	A=1.23800
TDS=0.5000000	B1=0.01000000
Local parameters and GOALs for phase Phillipsit	k1=1.00000
*****	GrainSize(1,0,0)=31.8310
SpacegroupNo=11	my=0.0206126
HermannMauguin=P12_1/m1	GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.000760913
XrayDensity=2.005	Atomic positions for phase Hibschit
UNIT=NM	-----
A=0.9900000	24 0.1250 0.0000 0.2500 E=(CA+2(1.0000))
B=1.45000	
C=0.88512+-0.00036	
BETA=124.000	
B1=0.01000000	
k1=1.00000	
GrainSize(1,0,0)=31.8310	
GrainSize(1,1,0)=31.8310	
GrainSize(0,0,1)=31.8310	
my=0.0077579+-0.0000032	

Anhang

TDS=0.026+-0.015

16 0.0000 0.0000 0.0000 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0400000

24 0.3750 0.0000 0.2500 E=(SI+4(0.7672))
TDS=0.0300000

96 0.0356 0.0465 0.6496 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0040000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.672
UNIT=NM
A=0.325029+-0.000031
C=0.520749+-0.000050
B1=0.001098+-0.000016
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=290.0+-4.1
GrainSize(0,1,0)=290.0+-4.1
GrainSize(0,0,1)=290.0+-4.1
my=0.0276643+-0.0000080
GEWICHT=0.004401+-0.000058
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.01553+-0.00072

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0360+-0.0032

System U₃Si₂-Al in Lauge 2, Wasser, > 63 µm (Solovyov –DDM):

Rp=19.51% R=19.29% Rwp=22.36% Rexp=8.30%

Global parameters and GOALs

Gibbsite/denom=0.0281+-0.0022
Bayerite/denom=0.1699+-0.0042
LDH3R/denom=0.1045+-0.0094
LDH2H/denom=0.1534+-0.0053
U₃Si₂/denom=0.03732+-0.00064
Iron/denom=0.03404+-0.00062
Greenrust/denom=0.0442+-0.0024
Nordstrandite/denom=0.1640+-0.0037
Akagancite/denom=0.0400+-0.0020
Phillipsit/denom=0.1018+-0.0047
Hibschit/denom=0.0021+-0.0025
Zincite/denom=0.1205+-0.0022
amorph=0.7007+-0.0063
EPS1=-0.00033+-0.00038
EPS2=-0.00038+-0.00036

Local parameters and GOALs for phase Gibbsite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12_1/n1
XrayDensity=2.338
UNIT=NM
A=0.88152+-0.00059
B=0.49839+-0.00036
C=0.97355+-0.00031
BETA=95.001+-0.053
B1=0.00363+-0.00082
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=88+-20
GrainSize(0,1,0)=88+-20
GrainSize(0,0,1)=88+-20
my=0.0058929+-0.0000051
GEWICHT=0.000468+-0.000037
Atomic positions for phase Gibbsite

4 0.1679 0.5291 -0.0022 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.3344 0.0237 -0.0024 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.1781 0.2182 -0.1116 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0050000

4 0.6695 0.6560 -0.1027 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.00500000

4 0.4984 0.1304 -0.1045 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 -0.0204 0.6291 -0.1071 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

4 0.2970 0.7175 -0.1058 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

4 0.8192 0.1488 -0.1019 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00500000

Local parameters and GOALs for phase Bayerite

SpacegroupNo=14
HermannMauguin=P12_1/n1
XrayDensity=2.404
UNIT=NM
A=0.506034+-0.000088
B=0.86796+-0.00016
C=0.94324+-0.00015
BETA=90.229+-0.015
B1=0.00555+-0.00021
k1=0.000100000
GrainSize(1,0,0)=76.5+-2.9
GrainSize(0,1,0)=76.5+-2.9
GrainSize(0,0,1)=76.5+-2.9
my=0.0060608+-0.0000024
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.00282490
Atomic positions for phase Bayerite

4 0.5114 0.1642 0.0004 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0745+-0.0068

4 0.0326 0.3315 -0.0015 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0100000

4 0.1299 0.5072 0.3875 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.3573 0.3254 0.1020 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0145+-0.0086

4 0.7122 0.3057 0.3829 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.8819 0.4928 0.1111 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.6578 0.6747 0.3988 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00400000

4 0.2829 0.6938 0.1142 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0500000

Local parameters and GOALs for phase LDH3R

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m
XrayDensity=2.075
UNIT=NM
A=0.30505+-0.00012
C=2.2813+-0.0014
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(1,1,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0096370+-0.0000085
pAl=0.125000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00173386
Atomic positions for phase LDH3R

3 0.0000 0.0000 0.0000
E=(MG+2(0.7500),AL+3(0.1250),FE+3(0.1250))
TDS=0.067+-0.013

6 0.0000 0.0000 0.3763 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.119+-0.015

18 0.1075 -0.1075 0.5003 E=(O-2(0.1666))
TDS=0.0700000

Anhang

Local parameters and GOALs for phase LDH2H

SpacegroupNo=189
HermannMauguin=P-62m
XrayDensity=1.940
UNIT=NM
A=0.532103+-0.000088
C=1.53300
B1=0.0150000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=21.2207
GrainSize(0,0,1)=21.2207
my=0.0043636+-0.0000014
pA=1.00000
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00255305
Atomic positions for phase LDH2H

4 0.3333 0.6667 0.2430 E=(MG+2(1.0000))
TDS=0.031+-0.012

2 0.0000 0.0000 0.2590 E=(AL+3(1.0000),FE+3(0.0000))
TDS=0.029+-0.022

6 0.6510 0.0000 0.3250 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

6 0.3180 0.0000 0.1900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0200000

3 0.2440 0.0000 0.0000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

3 0.5980 0.0000 0.5000 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0700000

Local parameters and GOALs for phase U3Si2

SpacegroupNo=127
HermannMauguin=P4/m2_1/b2/m
XrayDensity=12.148
UNIT=NM
A=0.732877+-0.000090
C=0.392046+-0.000055
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(1,1,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.32998+-0.00012
GEWICHT=SPHAR8, MeanValue(GEWICHT)=0.000515883
k2=ANISOSQR, MeanValue(k2)=0.00000653927,
sqrt3(det(k2))=0.00000246940
Atomic positions for phase U3Si2

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(U(1.0000))
TDS=0.0200000

4 0.1821 0.6821 0.5000 E=(U(1.0000))
TDS=0.00700000

4 0.3841 0.8841 0.0000 E=(SI(1.0000))
TDS=0.0010+-0.0037

Local parameters and GOALs for phase Iron

SpacegroupNo=229
HermannMauguin=I4/m-32/m
XrayDensity=7.874
UNIT=NM
A=0.286645+-0.000035
B1=0
k1=UNDEF
k2=0.000002190+-0.000000063
GrainSize(1,0,0)=ERROR
my=0.237808+-0.000087
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000495814
Atomic positions for phase Iron

2 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE(1.0000))
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase Greenrust

SpacegroupNo=166
HermannMauguin=R-32/m

XrayDensity=2.255
UNIT=NM
A=0.326437+-0.000057
C=2.39000
B1=0.00500000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=63.6620
GrainSize(0,0,1)=63.6620
my=0.039234+-0.000014
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000720592
Atomic positions for phase Greenrust

3 0.0000 0.0000 0.0000 E=(FE+3(0.2500),FE+2(0.7500))
TDS=0.0800+-0.0090

6 0.0000 0.0000 0.3750 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.153+-0.019

18 0.1000 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0834))
TDS=0.100000

18 0.2500 0.0000 0.5000 E=(O-2(0.0418))
TDS=0.200000

Local parameters and GOALs for phase Nordstrandite

SpacegroupNo=2
HermannMauguin=P-1
XrayDensity=2.350
UNIT=NM
A=0.516085+-0.000099
B=0.50622+-0.00015
C=0.51519+-0.00015
ALPHA=69.799+-0.022
BETA=73.773+-0.017
GAMMA=57.664+-0.020
B1=0.0100000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=31.8310
GrainSize(0,1,0)=31.8310
GrainSize(0,0,1)=31.8310
my=0.0059240+-0.0000029
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00272705
Atomic positions for phase Nordstrandite

2 0.3370 0.3330 0.0100 E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.3190 0.9330 0.2420 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00900000

2 0.9430 0.5910 0.2030 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

2 0.6220 0.2850 0.2080 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0656+-0.0070

Local parameters and GOALs for phase Akaganeite

SpacegroupNo=12
HermannMauguin=I12/m1
XrayDensity=3.768
UNIT=NM
A=1.06168+-0.00023
B=0.29735+-0.00014
C=1.04838+-0.00063
BETA=91.885+-0.033
B1=0.00520000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=61.2134
GrainSize(0,1,0)=61.2134
GrainSize(0,0,1)=61.2134
my=0.071753+-0.000053
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.000640100
Atomic positions for phase Akaganeite

4 0.8580 0.0000 0.3410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0222+-0.0065

4 0.3390 0.0000 0.1410 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.0500000

4 0.6630 0.0000 0.2900 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0800000

4 0.6570 0.0000 0.0300 E=(O-2(1.0000))

Anhang

```
TDS=0.00300000

4  0.2930  0.0000  0.3570  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.08000000

4  0.0390  0.0000  0.3320  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.08000000

2  0.0000  0.0000  0.0000  E=(CL-1(0.6750))
TDS=0.0150000

Local parameters and GOALs for phase Phillipsit
*****
SpacegroupNo=11
HermannMauguin=P12_1/m1
XrayDensity=2.068
UNIT=NM
A=0.990000
B=1.43910+-0.00077
C=0.88580+-0.00072
BETA=126.000
BI=0.00583+-0.00093
kl=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=72+-11
GrainSize(1,1,0)=72+-11
GrainSize(0,0,1)=72+-11
my=0.0080040+-0.0000056
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.00169099
Atomic positions for phase Phillipsit
-----
4  0.7253  0.0068  0.2848  E=(AL+3(0.3750),SI+4(0.6250))
TDS=0.100000

4  0.4217  0.1392  0.0449  E=(AL+3(0.3750),SI+4(0.6250))
TDS=0.079+-0.025

4  0.0431  0.0252  0.2804  E=(AL+3(0.3750),SI+4(0.6250))
TDS=0.0100000

4  0.0829  0.1405  0.0030  E=(AL+3(0.3750),SI+4(0.6250))
TDS=0.0100000

4  0.0615  0.1129  0.1724  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.040+-0.043

4  0.6291  0.5869  0.1499  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

4  0.5947  0.0960  0.2286  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

4  0.0399  0.9245  0.1868  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

4  0.8771  0.0449  0.2722  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

4  0.2793  0.3740  0.0853  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

4  0.7927  0.5220  0.5036  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.200000

2  0.5455  0.2500 -0.0257  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0190000

2  0.0224  0.2500 -0.0610  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0190000

2  0.8674  0.2500  0.2260  E=(K+1(0.5800))
TDS=0.400000

2  0.8451  0.2500  0.1870  E=(K+1(0.3000))
TDS=0.500000

4  0.6682  0.3745  0.5593  E=(CA+2(0.1560),NA+1(0.3650))
TDS=0.0240000

2  0.2177  0.2500  0.5627  E=(O-2(0.9100))
TDS=0.0600000

2  0.2129  0.2500  0.4774  E=(O-2(0.9500))
TDS=0.700000

4  0.3513  0.6450  0.1717  E=(O-2(0.8700))
TDS=0.0800000
```

```
4  0.5820  0.7860  0.5680  E=(O-2(0.2900))
TDS=0.0450000

4  0.5450  0.7350  0.5510  E=(O-2(0.1400))
TDS=0

4  0.5209  0.9854  0.5421  E=(O-2(0.4320))
TDS=0.0600000

4  0.5984  0.8864  0.5662  E=(O-2(0.3000))
TDS=0.43+-0.41
```

```
Local parameters and GOALs for phase Hibschit
*****
SpacegroupNo=230
HermannMauguin=I4_1/a-32/d
XrayDensity=3.035
UNIT=NM
A=1.23550
BI=0.00100000
kl=0.0100000
GrainSize(1,0,0)=420.906
my=0.0207380
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.0000350927
Atomic positions for phase Hibschit
-----
24  0.1250  0.0000  0.2500  E=(CA+2(1.0000))
TDS=0.0500000

16  0.0000  0.0000  0.0000  E=(AL+3(1.0000))
TDS=0.0400000

24  0.3750  0.0000  0.2500  E=(SI+4(0.7672))
TDS=0.0300000

96  0.0356  0.0465  0.6496  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0400000
```

```
Local parameters and GOALs for phase Zincite
*****
SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.674
UNIT=NM
A=0.324992+-0.000039
C=0.520689+-0.000063
BI=0.001335+-0.000019
kl=1.00000
GrainSize(1,0,0)=238.4+-3.3
GrainSize(0,1,0)=238.4+-3.3
GrainSize(0,0,1)=238.4+-3.3
my=0.0276738+-0.0000100
GEWICHT=0.001979+-0.000030
Atomic positions for phase Zincite
-----
2  0.3333  0.6667  0.5000  E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00866+-0.00077

2  0.3333  0.6667  0.8801  E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0099+-0.0028
```

System U₃Si₂-Al in Mont Terri, Isopropanol, < 2 µm:

Rp=42.80% R=33.01% Rwp=47.99% Rexp=10.59%

```
Global parameters and GOALs
*****
Goethite/denom=0.6213+-0.0055
Halbhydrat/denom=0.2045+-0.0050
Gips/denom=0.0434+-0.0022
Zincite/denom=0.1308+-0.0049
amorph=0.755+-0.011
EPS1=0.0002+-0.0011
EPS2=0.0004+-0.0010
```

```
Local parameters and GOALs for phase Goethite
*****
SpacegroupNo=62
HermannMauguin=P2_1/b2_1/n2_1/m
XrayDensity=4.210
UNIT=NM
A=0.46253+-0.00016
B=0.99414+-0.00035
C=0.30138+-0.00010
```

Anhang

B1=0.00750000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=42.4413
GrainSize(0,1,0)=42.4413
GrainSize(0,0,1)=42.4413
my=0.082595+-0.000084
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000213684
Atomic positions for phase Goethite

4 0.0489 0.8537 0.2500 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0.02759+-0.00080

4 0.7057 0.1991 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0148+-0.0027

4 0.1987 0.0530 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0173+-0.0025

Local parameters and GOALs for phase Halbhydrat

SpacegroupNo=5
HermannMauguin=I121
XrayDensity=2.680
UNIT=NM
A=1.21100+-0.00048
B=0.69416+-0.00026
C=1.27465+-0.00049
BETA=89.956+-0.019
B1=0.00250000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=127.324
GrainSize(0,1,0)=127.324
GrainSize(0,0,1)=127.324
my=0.019773+-0.000021
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.0000724314
Atomic positions for phase Halbhydrat

2 0.0000 0.5000 0.0000 E=(CA+2(1.0000))

TDS=0.00100000

2 0.5000 0.0110 0.0000 E=(CA+2(1.0000))

TDS=0.00400000

4 0.2380 0.1990 0.1677 E=(CA+2(1.0000))

TDS=0.00100000

4 0.2217 0.1650 0.6648 E=(CA+2(1.0000))

TDS=0.00100000

4 -0.0016 0.4990 0.2493 E=(S(1.0000))

TDS=0.00800000

4 0.2247 0.1640 0.9183 E=(S(1.0000))

TDS=0.0900000

4 0.2282 0.1850 0.4146 E=(S(1.0000))

TDS=0.0900000

4 0.1270 0.2110 0.9840 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.00900000

4 0.1250 0.2300 0.4730 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.00900000

4 0.0740 0.6160 0.3150 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.00900000

4 0.0750 0.6200 0.8160 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.100000

4 0.1960 0.0440 0.3320 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.100000

4 0.2050 -0.0150 0.8580 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.00900000

4 0.0570 0.3660 0.1780 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.100000

4 0.0580 0.3760 0.6730 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.029+-0.039

4 0.2720 0.3590 0.3610 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.100000

4 0.2380 0.3170 0.8380 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.100000

4 0.3190 0.1610 0.9910 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.100000

4 0.3080 0.1030 0.4910 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.100000

4 0.9530 0.0040 0.3530 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.00900000

2 0.0000 0.8430 0.0000 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.00900000

Local parameters and GOALs for phase Gips

SpacegroupNo=15
HermannMauguin=I12/c1
XrayDensity=2.227
UNIT=NM
A=0.57084+-0.00035

B=1.5291+-0.0013
C=0.65057+-0.00052
BETA=118.000
B1=0.00750000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=42.4413
GrainSize(0,1,0)=42.4413
GrainSize(0,0,1)=42.4413
my=0.014451+-0.000018
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.0000154228
Atomic positions for phase Gips

4 0.0000 0.0798 0.2500 E=(CA+2(1.0000))

TDS=0.00600000

4 0.0000 0.0773 0.2500 E=(S(1.0000))

TDS=0.00600000

8 0.9640 0.1321 0.5506 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.140000

8 0.7575 0.0222 0.6669 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0100000

8 0.3817 0.1822 0.4603 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.030+-0.031

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.669
UNIT=NM
A=0.32508+-0.00011
C=0.52079+-0.00018
B1=0.00227+-0.00027
k1=0.09+-0.28
GrainSize(1,0,0)=176.4+-7.5
GrainSize(0,1,0)=176.4+-7.5
GrainSize(0,0,1)=176.4+-7.5
my=0.027653+-0.000029
GEWICHT=0.0000462+-0.0000018
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))

TDS=0.01114+-0.00099

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0177+-0.0040

System UAl₃-Al in Mont Terri, Isopropanol, 2 – 63 µm:

Rp=38.58% R=27.34% Rwp=61.69% Rexp=9.45%

Global parameters and GOALs

Goethite/denom=0.6830+-0.0076

Gips/denom=0.0834+-0.0044

Zincite/denom=0.2335+-0.0072

amorph=0.8824+-0.0047

EPS1=0.0082+-0.0015

EPS2=-0.0084+-0.0014

Local parameters and GOALs for phase Goethite

SpacegroupNo=62
HermannMauguin=P2_1/b2_1/n2_1/m
XrayDensity=4.252
UNIT=NM
A=0.45990+-0.00023
B=0.99156+-0.00049
C=0.30088+-0.00014
B1=0.00650000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=48.9708
GrainSize(0,1,0)=48.9708
GrainSize(0,0,1)=48.9708
my=0.08342+-0.00012
GEWICHT=SPHAR4, MeanValue(GEWICHT)=0.000198843
Atomic positions for phase Goethite

4 0.0489 0.8537 0.2500 E=(FE+3(1.0000))

TDS=0.01514+-0.00084

4 0.7057 0.1991 0.2500 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0104+-0.0035

4 0.1987 0.0530 0.2500 E=(O-2(1.0000))

TDS=0.0271+-0.0037

Local parameters and GOALs for phase Gips

Anhang

SpacegroupNo=15
HermannMauguin=I12/c1
XrayDensity=2.251
UNIT=NM
A=0.57077+-0.00068
B=1.5280+-0.0017
C=0.64768+-0.00047
BETA=118.562+-0.056
BI=0.00750000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=42.4413
GrainSize(0,1,0)=42.4413
GrainSize(0,0,1)=42.4413
my=0.014605+-0.000029
GEWICHT=SPHAR2, MeanValue(GEWICHT)=0.0000253147
Atomic positions for phase Gips

4 0.0000 0.0798 0.2500 E=(CA+2(1.0000))
TDS=0.00600000

4 0.0000 0.0773 0.2500 E=(S(1.0000))
TDS=0.00600000

8 0.9640 0.1321 0.5506 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.140000

8 0.7575 0.0222 0.6669 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.140000

8 0.3817 0.1822 0.4603 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.187+-0.052

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.718
UNIT=NM
A=0.32417+-0.00016
C=0.51932+-0.00026
BI=0.001901+-0.000064
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=167.5+-5.7
GrainSize(0,1,0)=167.5+-5.7
GrainSize(0,0,1)=167.5+-5.7
my=0.027888+-0.000041
GEWICHT=0.0000703+-0.0000025
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.0105+-0.0014

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00700000

System UAl_x-Al in Mont Terri,
Isopropanol, 2 – 63 µm:

Rp=28.52% R=21.10% Rwp=45.55% Rexp=10.13%

Global parameters and GOALs

UAl4/denom=0.1390+-0.0036
Alu/denom=0.0528+-0.0019
Hematite/denom=0.0089+-0.0014
Zincite/denom=0.7993+-0.0041
amorph=0.99108+-0.00023
EPS1=-0.00021+-0.00090
EPS2=-0.00035+-0.00085

Local parameters and GOALs for phase UAl4

SpacegroupNo=74
HermannMauguin=I2_1/m2_1/m2_1/a
XrayDensity=6.091
UNIT=NM
A=0.43976+-0.00014
B=0.62528+-0.00019
C=1.37183+-0.00042
BI=0.00510000
k1=0
GrainSize(1,0,0)=83.2183
GrainSize(0,1,0)=83.2183
GrainSize(0,0,1)=83.2183
my=0.13013+-0.00012

GEWICHT=SPHAR8, MeanValue(GEWICHT)=0.0000372376
k2=ISOTROPIC=0
Atomic positions for phase UAl4

4 0.0000 0.0000 0.5000 E=(AL(1.0000))
TDS=0.00750000

4 0.0000 0.2500 0.8903 E=(AL(1.0000))
TDS=0.00750000

8 0.0000 0.9690 0.3119 E=(AL(1.0000))
TDS=0.00750000

4 0.0000 0.2500 0.1139 E=(U(1.0000))
TDS=0.0057+-0.0013

Local parameters and GOALs for phase Alu

SpacegroupNo=225
HermannMauguin=F4/m-32/m
XrayDensity=2.693
UNIT=NM
A=0.40523+-0.00012
BI=0.00200000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=159.155
GrainSize(0,1,0)=159.155
GrainSize(0,0,1)=159.155
my=0.013358+-0.000012
GEWICHT=SPHAR6, MeanValue(GEWICHT)=0.0000157576
Atomic positions for phase Alu

4 0.0000 0.0000 0.0000 E=(AL(1.0000))
TDS=0.00200000

Local parameters and GOALs for phase Hematite

SpacegroupNo=167
HermannMauguin=R-32/c
XrayDensity=5.331
UNIT=NM
A=0.50125+-0.00020
C=1.37144+-0.00077
BI=0
k1=UNDEF
GrainSize(1,0,0)=ERROR
my=0.11446+-0.00012
GEWICHT=0.00000243+-0.00000037
Atomic positions for phase Hematite

12 0.0000 0.0000 0.3553 E=(FE+3(1.0000))
TDS=0

18 0.3108 0.0000 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0750000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.672
UNIT=NM
A=0.325026+-0.000096
C=0.52075+-0.00016
BI=0.002164+-0.000023
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=147.1+-1.6
GrainSize(0,1,0)=147.1+-1.6
GrainSize(0,0,1)=147.1+-1.6
my=0.027665+-0.000025
GEWICHT=0.0002355+-0.0000028
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00680+-0.00050

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0262+-0.0028

Europiumeinbau in LDH –
Korndurchmesser 1 µm

Anhang

0 Prozent Europiumersatz

Rp=5.78% Rpb=13.65% R=7.09% Rwp=7.36% Rexp=2.36%
Durbin-Watson d=0.41
l-rho=1.40%

Global parameters and GOALS

LDH/denom=0.8359+-0.0024
Zincite/denom=0.1641+-0.0024
amorph=0.4259+-0.0099
gL DH=0.5741+-0.0099
gZnO=0.112718
gAmorph=0.4259+-0.0099
EPS1=-0.00009+-0.00074
EPS2=-0.00014+-0.00070

Local parameters and GOALS for phase LDH

SpacegroupNo=1
HermannMauguin=P1
XrayDensity=1.881
XrayDensity[1]=0.038
XrayDensity[2]=0.038
Rphase=7.56%
UNIT=NM
A=0.53100+-0.00013
c0=0.79805+-0.00030
cdetune=1.240+-0.027
b10=0.02094+-0.00048
b11=0.00484+-0.00046
K20=0
K2l=0.000341+-0.000020
GEWICHT=-0.003408+-0.000046
GrainSize(1,0,0)=20.27+-0.47
GrainSize(1,1,0)=20.27+-0.47
GrainSize(0,1,0)=20.27+-0.47
GrainSize(0,0,1)=87.7+-8.4
p[1,1]=0.5493+-0.0053
dOk=0.20678+-0.00098
pxya=0.175000
pxyb=0.0500000
pMg=0.747500
pH2O=0.03993+-0.00056
TMg=0.0246+-0.0017
TAI=0.0100000
TEu=UNDEF
TH2O=0.0750000
TO=0.0361+-0.0014
TCI=0.0100000

Atomic positions for phase LDH

1 0.6667 0.3333 0.0051 E(1,1)=(MG+2(0.7475))
1 0.3333 0.6667 0.0051 E(1,1)=(MG+2(0.7475))
1 0.0000 0.0000 0.0051 E(1,1)=(MG+2(0.7475))
1 0.6667 0.3333 0.0051 E(1,1)=(AL+3(0.2525))
1 0.3333 0.6667 0.0051 E(1,1)=(AL+3(0.2525))
1 0.0000 0.0000 0.0051 E(1,1)=(AL+3(0.2525))
1 0.6667 0.0000 0.0025 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.6667 0.0025 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.3333 0.3333 0.0025 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.3333 0.0000 0.0077 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.3333 0.0077 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.6667 0.6667 0.0077 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.5083 0.0000 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.3333 0.1750 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.5083 0.1750 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.1583 0.0000 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.3333 -0.1750 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.1583 -0.1750 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.1750 0.3333 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.0000 0.5083 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.1750 0.5083 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 -0.1750 0.3333 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.0000 0.1583 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 -0.1750 0.1583 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.8417 0.6667 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.6667 0.8417 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.8417 0.8417 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.4917 0.6667 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.6667 0.4917 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.4917 0.4917 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.3833 0.0000 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.3333 0.0500 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.3833 0.0500 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.2833 0.0000 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.3333 -0.0500 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.2833 -0.0500 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))

1 0.0500 0.3333 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.0000 0.3833 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.0500 0.3833 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 -0.0500 0.3333 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.0000 0.2833 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 -0.0500 0.2833 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.7167 0.6667 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.6667 0.7167 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.7167 0.7167 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.6167 0.6667 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.6667 0.6167 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.6167 0.6167 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0399))
1 0.5083 0.0000 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.3333 0.1750 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.5083 0.1750 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.1583 0.0000 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.3333 -0.1750 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.1583 -0.1750 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.1750 0.3333 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.0000 0.5083 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.1750 0.5083 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 -0.1750 0.3333 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.0000 0.1583 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 -0.1750 0.1583 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.8417 0.6667 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.6667 0.8417 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.8417 0.8417 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.4917 0.6667 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.6667 0.4917 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.4917 0.4917 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.3833 0.0000 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.3333 0.0500 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.3833 0.0500 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.2833 -0.0500 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.0500 0.3333 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.0000 0.3833 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 -0.0500 0.3333 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.0000 0.2833 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 -0.0500 0.2833 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.7167 0.6667 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.6667 0.7167 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.7167 0.7167 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.6167 0.6667 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.6667 0.6167 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.6167 0.6167 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0210))
1 0.3333 0.0000 0.0025 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.3333 0.0025 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.6667 0.6667 0.0025 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.6667 0.0000 0.0077 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.6667 0.0077 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.3333 0.3333 0.0077 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.8417 0.0000 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.8417 0.1750 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.6667 -0.1750 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.3333 0.1750 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.1583 0.0000 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.1583 -0.1750 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.1750 0.6667 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.1750 0.8417 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.0000 0.4917 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.6667 0.8417 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.4917 0.6667 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.4917 0.4917 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.5083 0.3333 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.5083 0.5083 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.3333 0.1583 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.0000 0.5083 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 -0.1750 0.3333 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 -0.1750 0.1583 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.7167 0.0000 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.7167 0.0500 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.6667 -0.0500 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.3333 0.0500 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.2833 0.0000 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.2833 -0.0500 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.0500 0.6667 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.0500 0.7167 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.0000 0.6167 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.6667 0.7167 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.6167 0.6667 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.6167 0.6167 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.3833 0.3333 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.3833 0.3833 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.3333 0.2833 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.0000 0.3833 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))

Anhang

```
1 -0.0500 0.3333 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 -0.0500 0.2833 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0399))
1 0.8417 0.0000 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.8417 0.1750 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.6667 -0.1750 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.3333 0.1750 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.1583 0.0000 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.1583 -0.1750 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.1750 0.6667 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.1750 0.8417 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.0000 0.4917 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.6667 0.8417 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.4917 0.6667 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.4917 0.4917 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.5083 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.5083 0.5083 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.3333 0.1583 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.0000 0.5083 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 -0.1750 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 -0.1750 0.1583 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.7167 0.0000 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.7167 0.0500 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.6667 -0.0500 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.3333 0.0500 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.2833 0.0000 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.2833 -0.0500 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.0500 0.6667 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.0500 0.7167 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.0000 0.6167 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.6667 0.7167 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.6167 0.6667 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.6167 0.6167 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.3833 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.3833 0.3833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.3333 0.2833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 0.0000 0.3833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 -0.0500 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
1 -0.0500 0.2833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0210))
```

Local parameters and GOALs for phase Zincite

```
SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.671
Rphase=7.64%
UNIT=NM
A=0.325027+-0.000076
C=0.52077+-0.00012
BI=0.002400+-0.000032
kl=1.00000
GrainSize(1,0,0)=132.6+-1.8
GrainSize(0,1,0)=132.6+-1.8
GrainSize(0,0,1)=132.6+-1.8
my=0.027664+-0.000019
GEWICHT=0.0006639+-0.0000065
Atomic positions for phase Zincite
-----
2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00444+-0.00053

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000
```

5 Prozent Europiumersatz

Rp=3.81% Rpb=12.18% R=5.56% Rwp=4.71% Rexp=2.23%
Durbin-Watson d=0.86
l-rho=0.953%

Global parameters and GOALs

```
LDH/denom=0.8979+-0.0017
Zincite/denom=0.1021+-0.0017
amorph=0.094+-0.017
gL.DH=0.906+-0.017
gZnO=0.0934000
gAmorph=0.094+-0.017
EPS1=-0.00016+-0.00065
EPS2=-0.00025+-0.00062
```

Local parameters and GOALs for phase LDH

```
SpacegroupNo=1
HermannMauguin=P1
XrayDensity=1.895
XrayDensity[1]=0.038
XrayDensity[2]=0.038
Rphase=4.51%
```

UNIT=NM

```
A=0.53181+-0.00011
c0=0.80057+-0.00025
b10=0.01172+-0.00019
b11=0.01190+-0.00029
K20=0
K21=0.0001547+-0.0000100
cdetune=1.561+-0.025
GEWICHT=0.003020+-0.000036
GrainSize(1,0,0)=36.22+-0.59
GrainSize(1,1,0)=36.22+-0.59
GrainSize(0,1,0)=36.22+-0.59
GrainSize(0,0,1)=35.67+-0.88
p[1,1]=0.6764+-0.0033
dOk=0.21194+-0.00060
pxya=0.125000
pxyb=0.0500000
pAl=0.235000
pH2O=0.03589+-0.00040
TMg=0.022+-0.015
TAI=0.050+-0.062
TEu=0.0100000
TH2O=0.0750000
TO=0.01571+-0.00097
TCI=0.0750000
Atomic positions for phase LDH
-----
```

```
1 0.6667 0.3333 0.0051 E(1,1)=(MG+2(0.7500))
1 0.3333 0.6667 0.0051 E(1,1)=(MG+2(0.7500))
1 0.0000 0.0000 0.0051 E(1,1)=(MG+2(0.7500))
1 0.6667 0.3333 0.0051 E(1,1)=(AL+3(0.2350))
1 0.3333 0.6667 0.0051 E(1,1)=(AL+3(0.2350))
1 0.0000 0.0000 0.0051 E(1,1)=(AL+3(0.2350))
1 0.3333 0.6667 0.0051 E(1,1)=(EU+3(0.0150))
1 0.0000 0.0000 0.0051 E(1,1)=(EU+3(0.0150))
1 0.6667 0.3333 0.0051 E(1,1)=(EU+3(0.0150))
1 0.6667 0.0000 0.0025 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.6667 0.0025 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.3333 0.3333 0.0025 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.3333 0.0000 0.0078 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.3333 0.0078 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.6667 0.6667 0.0078 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.4583 0.0000 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.3333 0.1250 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.4583 0.1250 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.2083 0.0000 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.3333 -0.1250 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.2083 -0.1250 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.1250 0.3333 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.0000 0.4583 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.1250 0.4583 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 -0.1250 0.3333 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.0000 0.2083 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 -0.1250 0.2083 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.7917 0.6667 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.6667 0.7917 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.7917 0.7917 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.5417 0.6667 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.6667 0.5417 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.5417 0.5417 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.3833 0.0000 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.3333 0.0500 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.3833 0.0500 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.2833 0.0000 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.3333 -0.0500 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.2833 -0.0500 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.0500 0.3333 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.0000 0.3833 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.0500 0.3833 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 -0.0500 0.3333 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.0000 0.2833 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 -0.0500 0.2833 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.7167 0.6667 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.6667 0.7167 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.7167 0.7167 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.6167 0.6667 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.6667 0.6167 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.6167 0.6167 0.0151 E(1,0)=(O-2(0.0359))
1 0.4583 0.0000 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.1250 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.4583 0.1250 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.2083 0.0000 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 -0.1250 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.2083 -0.1250 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.1250 0.3333 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.4583 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.1250 0.4583 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 -0.1250 0.3333 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
```

Anhang

```
1 0.0000 0.2083 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 -0.1250 0.2083 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.7917 0.6667 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.7917 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.7917 0.7917 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.5417 0.6667 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.5417 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.5417 0.5417 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3833 0.0000 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.0500 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3833 0.0500 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.2833 0.0000 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 -0.0500 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.2833 -0.0500 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0500 0.3333 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.3833 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0500 0.3833 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 -0.0500 0.3333 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.2833 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 -0.0500 0.2833 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.7167 0.6667 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.7167 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.7167 0.7167 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6167 0.6667 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.6167 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6167 0.6167 0.0151 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.0000 0.0025 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.3333 0.0025 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.6667 0.6667 0.0025 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.6667 0.0000 0.0078 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.6667 0.0078 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.3333 0.3333 0.0078 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.7917 0.0000 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.7917 0.1250 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.6667 -0.1250 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.3333 0.1250 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.2083 0.0000 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.2083 -0.1250 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.1250 0.6667 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.1250 0.7917 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.0000 0.5417 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.6667 0.7917 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.5417 0.6667 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.5417 0.5417 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.4583 0.3333 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.4583 0.4583 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.3333 0.2083 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.0000 0.4583 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 -0.1250 0.3333 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 -0.1250 0.2083 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.7167 0.0000 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.7167 0.0500 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.6667 -0.0500 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.3333 0.0500 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.2833 0.0000 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.2833 -0.0500 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.0500 0.6667 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.0500 0.7167 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.0000 0.6167 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.6667 0.7167 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.6167 0.6667 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.6167 0.6167 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.3833 0.3333 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.3833 0.3833 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.3333 0.2833 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.0000 0.3833 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 -0.0500 0.3333 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 -0.0500 0.2833 0.0151 E(0,1)=(O-2(0.0359))
1 0.7917 0.0000 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.7917 0.1250 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 -0.1250 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.1250 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.2083 0.0000 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.2083 -0.1250 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.1250 0.6667 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.1250 0.7917 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.5417 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.7917 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.5417 0.6667 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.5417 0.5417 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.4583 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.4583 0.4583 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.2083 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.4583 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 -0.1250 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 -0.1250 0.2083 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.7167 0.0000 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.7167 0.0500 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))

1 0.6667 -0.0500 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.0500 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.2833 0.0000 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.2833 -0.0500 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0500 0.6667 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0500 0.7167 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.6167 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.7167 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6167 0.6667 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6167 0.6167 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3833 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3833 0.3833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.2833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.3833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 -0.0500 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 -0.0500 0.2833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))

Local parameters and GOALs for phase Zincite
*****
SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.669
Rphase=7.78%
UNIT=NM
A=0.325070+-0.000066
C=0.52086+-0.00011
B1=0.00268+-0.00017
k1=0.70+-0.29
GrainSize(1,0,0)=125.6+-1.6
GrainSize(0,1,0)=125.6+-1.6
GrainSize(0,0,1)=125.6+-1.6
my=0.027652+-0.000017
GEWICHT=0.0003384+-0.0000044
Atomic positions for phase Zincite
-----
2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00451+-0.00057

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000

10 Prozent Europiumersatz

Rp=2.66% Rpb=11.51% R=3.87% Rwp=3.38% Rexp=2.11%
Durbin-Watson d=1.23
l-rho=0.718%

Global parameters and GOALs
*****
LDH/denom=0.8838+-0.0016
EuHydroxid/denom=0.00346+-0.00062
Zincite/denom=0.1127+-0.0014
amorph=0.179+-0.012
gLdH=0.817+-0.012
gEuHydroxid=0.00320+-0.00057
gZnO=0.0944000
gAmorph=0.179+-0.012
EPS1=-0.00009+-0.00051
EPS2=-0.00018+-0.00048

Local parameters and GOALs for phase LDH
*****
SpacegroupNo=1
HermannMauguin=P1
XrayDensity=1.918
XrayDensity[1]=0.038
XrayDensity[2]=0.038
Rphase=3.24%
UNIT=NM
A=0.531943+-0.000087
c0=0.80176+-0.00021
b10=0.01341+-0.00021
b11=0.01178+-0.00026
K20=0
K21=0.0001377+-0.0000086
cdetune=1.469+-0.022
GEWICHT=0.002336+-0.000027
GrainSize(1,0,0)=31.65+-0.49
GrainSize(1,1,0)=31.65+-0.49
GrainSize(0,1,0)=31.65+-0.49
GrainSize(0,0,1)=36.04+-0.78
p[1,1]=0.6320+-0.0033
dOk=0.21018+-0.00062
pxya=0.125000
pxyb=0.0500000
pAl=0.222500
pH2O=0.03311+-0.00055
TMg=0.04+-0.99
```

Anhang

TAI=0.0+-3.2
TEu=0.03+-0.31
TH2O=0.0750000
TO=0.01225+-0.00099
TCL=0.0703+-0.0076
Atomic positions for phase LDH

1	0.6667	0.3333	0.0051	E(1,1)=(MG+2(0.7500))
1	0.3333	0.6667	0.0051	E(1,1)=(MG+2(0.7500))
1	0.0000	0.0000	0.0051	E(1,1)=(MG+2(0.7500))
1	0.6667	0.3333	0.0051	E(1,1)=(AL+3(0.2225))
1	0.3333	0.6667	0.0051	E(1,1)=(AL+3(0.2225))
1	0.0000	0.0000	0.0051	E(1,1)=(AL+3(0.2225))
1	0.3333	0.6667	0.0051	E(1,1)=(EU+3(0.0275))
1	0.0000	0.0000	0.0051	E(1,1)=(EU+3(0.0275))
1	0.6667	0.3333	0.0051	E(1,1)=(EU+3(0.0275))
1	0.6667	0.0000	0.0025	E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.0000	0.6667	0.0025	E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.3333	0.3333	0.0025	E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.3333	0.0000	0.0077	E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.0000	0.3333	0.0077	E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.6667	0.6667	0.0077	E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.4583	0.0000	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.3333	0.1250	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.4583	0.1250	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.2083	0.0000	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.3333	-0.1250	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.2083	-0.1250	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.1250	0.3333	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.0000	0.4583	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.1250	0.4583	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	-0.1250	0.3333	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.0000	0.2083	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	-0.1250	0.2083	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.7917	0.6667	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.6667	0.7917	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.7917	0.7917	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.5417	0.6667	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.6667	0.5417	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.5417	0.5417	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.3833	0.0000	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.3333	0.0500	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.3833	0.0500	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.2833	0.0000	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.3333	-0.0500	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.2833	-0.0500	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.0500	0.3333	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.0000	0.3833	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.0500	0.3833	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	-0.0500	0.3333	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.0000	0.2833	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	-0.0500	0.2833	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.7167	0.6667	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.6667	0.7167	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.7167	0.7167	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.6167	0.6667	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.6667	0.6167	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.6167	0.6167	0.0151	E(1,0)=(O-2(0.0331))
1	0.4583	0.0000	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.3333	0.1250	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.4583	0.1250	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.2083	0.0000	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.3333	-0.1250	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.2083	-0.1250	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.1250	0.3333	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.4583	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.1250	0.4583	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	-0.1250	0.3333	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.2083	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	-0.1250	0.2083	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.7917	0.6667	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.6667	0.7917	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.7917	0.7917	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.5417	0.6667	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.6667	0.5417	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.5417	0.5417	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.3833	0.0000	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.3333	0.0500	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.3833	0.0500	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.2833	0.0000	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.3333	-0.0500	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.2833	-0.0500	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.0500	0.3333	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.3833	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.0500	0.3833	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	-0.0500	0.3333	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.2833	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	-0.0500	0.2833	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))

1	0.7167	0.6667	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.6667	0.7167	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.7167	0.7167	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.6167	0.6667	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.6667	0.6167	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.6167	0.6167	0.0151	E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1	0.3333	0.0000	0.0025	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.0000	0.3333	0.0025	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.6667	0.6667	0.0025	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.6667	0.0000	0.0077	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.0000	0.6667	0.0077	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.3333	0.3333	0.0077	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.7917	0.0000	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.7917	0.1250	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.6667	-0.1250	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.3333	0.1250	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.2083	0.0000	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.2083	-0.1250	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.1250	0.6667	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.1250	0.7917	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.0000	0.5417	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.6667	0.7917	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.5417	0.6667	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.5417	0.5417	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.4583	0.3333	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.4583	0.4583	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.3333	0.2083	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.0000	0.4583	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	-0.1250	0.3333	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	-0.1250	0.2083	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.7167	0.0000	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.7167	0.0500	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.6667	-0.0500	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.3333	0.0500	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.2833	0.0000	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.2833	-0.0500	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.0500	0.6667	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.0500	0.7167	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.0000	0.6167	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.6667	0.7167	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.6167	0.6667	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.6167	0.6167	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.3833	0.3333	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.3833	0.3833	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.3333	0.2833	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.0000	0.3833	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	-0.0500	0.3333	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	-0.0500	0.2833	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0331))
1	0.7917	0.0000	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.7917	0.1250	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.6667	-0.1250	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.3333	0.1250	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.2083	0.0000	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.2083	-0.1250	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.1250	0.6667	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.1250	0.7917	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.5417	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.6667	0.7917	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.5417	0.6667	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.5417	0.5417	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.4583	0.3333	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.4583	0.4583	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.3333	0.2083	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.4583	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	-0.1250	0.3333	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	-0.1250	0.2083	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.7167	0.0000	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.7167	0.0500	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.6667	-0.0500	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.3333	0.0500	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.2833	0.0000	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.2833	-0.0500	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.0500	0.6667	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.0500	0.7167	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.6167	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.6667	0.7167	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.6167	0.6667	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.6167	0.6167	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.3833	0.3333	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.3833	0.3833	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.3333	0.2833	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.3833	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	-0.0500	0.3333	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1	-0.0500	0.2833	0.0151	E(0,1)=(CL-1(0.0208))

Local parameters and GOALs for phase EuHydroxide

SpacegroupNo=176

Anhang

HermannMauguin=P6_3/m
XrayDensity=5.184
Rphase=3.39%
UNIT=NM
A=0.63695+-0.00081
C=0.36459+-0.00071
B1=0.0125000
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=25.4648
GrainSize(0,1,0)=25.4648
GrainSize(0,0,1)=25.4648
my=0.17240+-0.00043
GEWICHT=0.0000081+-0.0000015
Atomic positions for phase EuHydroxid

2 0.3333 0.6667 0.2500 E=(EU+3(1.0000))
TDS=0.067+-0.026

6 0.3960 0.3120 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.100000

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.672
Rphase=5.93%
UNIT=NM
A=0.325030+-0.000052
C=0.520746+-0.000085
B1=0.001929+-0.000019
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=165.0+-1.6
GrainSize(0,1,0)=165.0+-1.6
GrainSize(0,0,1)=165.0+-1.6
my=0.027664+-0.000013
GEWICHT=0.0002941+-0.0000023
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00417+-0.00047

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000

12,5 Prozent Europiumersatz

Rp=2.65% Rpb=10.64% R=3.83% Rwp=3.38% Rexp=2.00%
Durbin-Watson d=1.01
l-rho=0.803%

Global parameters and GOALs

LDH/denom=0.8400+-0.0020
EuHydroxid/denom=0.03972+-0.00082
Zincite/denom=0.1203+-0.0015
amorph=0.176+-0.012
gL DH=0.787+-0.012
gEuHydroxid=0.03721+-0.00070
gZnO=0.101300
gAmorph=0.176+-0.012
EPS1=-0.00004+-0.00054
EPS2=-0.00003+-0.00051

Local parameters and GOALs for phase LDH

SpacegroupNo=1
HermannMauguin=P1
XrayDensity=1.929
XrayDensity[1]=0.039
XrayDensity[2]=0.039
Rphase=3.42%
UNIT=NM
A=0.532262+-0.000091
c0=0.80358+-0.00022
b10=0.01320+-0.00024
b11=0.01398+-0.00033
K20=0
K21=0.000218+-0.000014
cdetune=1.624+-0.030
GEWICHT=0.002222+-0.000031
GrainSize(1,0,0)=32.16+-0.58
GrainSize(1,1,0)=32.16+-0.58
GrainSize(0,1,0)=32.16+-0.58
GrainSize(0,0,1)=30.36+-0.71
p[1,1]=0.7066+-0.0040
dOk=0.21634+-0.00077

pxya=0.175000
pxyb=0.0500000
pAl=0.216250
pH2O=0.03285+-0.00063
TMg=0.0+-1.1
TAl=0.0+-3.7
TEu=0.01+-0.27
TH2O=0.0750000
TO=0.0158+-0.0013
TCI=0.0345+-0.0080
Atomic positions for phase LDH

1 0.6667 0.3333 0.0052 E(1,1)=(MG+2(0.7500))
1 0.3333 0.6667 0.0052 E(1,1)=(MG+2(0.7500))
1 0.0000 0.0000 0.0052 E(1,1)=(MG+2(0.7500))
1 0.6667 0.3333 0.0052 E(1,1)=(AL+3(0.2162))
1 0.3333 0.6667 0.0052 E(1,1)=(AL+3(0.2162))
1 0.0000 0.0000 0.0052 E(1,1)=(AL+3(0.2162))
1 0.3333 0.6667 0.0052 E(1,1)=(EU+3(0.0338))
1 0.0000 0.0000 0.0052 E(1,1)=(EU+3(0.0338))
1 0.6667 0.3333 0.0052 E(1,1)=(EU+3(0.0338))
1 0.6667 0.0000 0.0025 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.6667 0.0025 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.3333 0.3333 0.0025 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.3333 0.0000 0.0079 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.3333 0.0079 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.6667 0.6667 0.0079 E(1,0)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.5083 0.0000 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.3333 0.1750 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.5083 0.1750 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.1583 0.0000 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.3333 -0.1750 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.1583 -0.1750 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.1750 0.3333 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.0000 0.5083 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.1750 0.5083 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 -0.1750 0.3333 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.0000 0.1583 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 -0.1750 0.1583 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.8417 0.6667 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.6667 0.8417 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.8417 0.8417 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.4917 0.6667 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.6667 0.4917 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.4917 0.4917 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.3833 0.0000 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.3333 0.0500 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.3833 0.0500 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.2833 0.0000 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.3333 -0.0500 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.2833 -0.0500 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.0500 0.3333 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.0000 0.3833 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.0500 0.3833 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 -0.0500 0.3333 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.0000 0.2833 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 -0.0500 0.2833 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.7167 0.6667 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.6667 0.7167 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.7167 0.7167 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.6167 0.6667 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.6667 0.6167 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.6167 0.6167 0.0152 E(1,0)=(O-2(0.0329))
1 0.5083 0.0000 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.1750 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.5083 0.1750 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.1583 0.0000 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 -0.1750 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.1583 -0.1750 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.1750 0.3333 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.5083 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.1750 0.5083 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 -0.1750 0.3333 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.1583 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 -0.1750 0.1583 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.8417 0.6667 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.8417 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.8417 0.8417 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.4917 0.6667 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.4917 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.4917 0.4917 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3833 0.0000 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.0500 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3833 0.0500 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.2833 0.0000 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 -0.0500 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.2833 -0.0500 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0500 0.3333 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))

Anhang

```
1 0.0000 0.3833 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0500 0.3833 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 -0.0500 0.3333 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.2833 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 -0.0500 0.2833 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.7167 0.6667 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.7167 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.7167 0.7167 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6167 0.6667 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.6167 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.6167 0.6167 0.0152 E(1,0)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.0000 0.0025 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.3333 0.0025 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.6667 0.6667 0.0025 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.6667 0.0000 0.0079 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.0000 0.6667 0.0079 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.3333 0.3333 0.0079 E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1 0.8417 0.0000 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.8417 0.1750 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.6667 -0.1750 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.3333 0.1750 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.1583 0.0000 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.1583 -0.1750 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.1750 0.6667 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.1750 0.8417 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.0000 0.4917 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.6667 0.8417 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.4917 0.6667 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.4917 0.4917 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.5083 0.3333 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.5083 0.5083 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.3333 0.1583 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.0000 0.5083 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 -0.1750 0.3333 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 -0.1750 0.1583 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.7167 0.0000 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.7167 0.0500 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.6667 -0.0500 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.3333 0.0500 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.2833 0.0000 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.2833 -0.0500 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.0500 0.6667 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.0500 0.7167 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.0000 0.6167 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.6667 0.7167 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.6167 0.6667 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.6167 0.6167 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.3833 0.3333 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.3833 0.3833 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.0000 0.3833 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 -0.0500 0.3333 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 -0.0500 0.2833 0.0152 E(0,1)=(O-2(0.0329))
1 0.8417 0.0000 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.8417 0.1750 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 -0.1750 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.1750 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.1583 0.0000 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.1583 -0.1750 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.1750 0.6667 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.1750 0.8417 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.4917 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.8417 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.4917 0.6667 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.4917 0.4917 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.5083 0.3333 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.5083 0.5083 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.1583 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.5083 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 -0.1750 0.3333 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 -0.1750 0.1583 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.7167 0.0000 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.7167 0.0500 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 -0.0500 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.0500 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.2833 0.0000 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.2833 -0.0500 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0500 0.6667 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0500 0.7167 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.6167 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6667 0.7167 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6167 0.6667 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.6167 0.6167 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3833 0.3333 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3833 0.3833 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.2833 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.3833 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 -0.0500 0.3333 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))

1 -0.0500 0.2833 0.0152 E(0,1)=(CL-1(0.0208))

Local parameters and GOALs for phase EuHydroxid
*****
SpacegroupNo=176
HermannMauguin=P6_3/m
XrayDensity=5.189
Rphase=3.14%
UNIT=NM
A=0.63598+-0.00011
C=0.365303+-0.000066
BI=0.00986+-0.00016
kl=0
GrainSize(1,0,0)=43.06+-0.69
GrainSize(0,1,0)=43.06+-0.69
GrainSize(0,0,1)=43.06+-0.69
my=0.172593+-0.000090
GEWICHT=SPHAR8, MeanValue(GEWICHT)=0.0000931220
Atomic positions for phase EuHydroxid
-----
2 0.3333 0.6667 0.2500 E=(EU+3(1.0000))
TDS=0.0060+-0.0011

6 0.3960 0.3120 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.0137+-0.0099

Local parameters and GOALs for phase Zincite
*****
SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.671
Rphase=5.90%
UNIT=NM
A=0.325033+-0.000055
C=0.520776+-0.000089
BI=0.002736+-0.000031
kl=0
GrainSize(1,0,0)=155.1+-1.8
GrainSize(0,1,0)=155.1+-1.8
GrainSize(0,0,1)=155.1+-1.8
my=0.027662+-0.000014
GEWICHT=0.0003145+-0.0000015
Atomic positions for phase Zincite
-----
2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00500000

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000

20 Prozent Europiumersatz

Rp=2.16% Rpb=12.54% R=3.25% Rwp=2.89% Rexp=1.90%
Durbin-Watson d=1.39
l-rho=0.907%

Global parameters and GOALs
*****
LDH/denom=0.8226+-0.0044
EuHydroxid/denom=0.0393+-0.0013
Zincite/denom=0.1381+-0.0034
amorph=0.259+-0.021
gLDH=0.707+-0.021
gEuHydroxid=0.03381+-0.00085
gZnO=0.106200
gAmorph=0.259+-0.021
EPS1=-0.00242+-0.00061
EPS2=0.00152+-0.00057

Local parameters and GOALs for phase LDH
*****
SpacegroupNo=1
HermannMauguin=P1
XrayDensity=1.973
XrayDensity[1]=0.039
XrayDensity[2]=0.039
Rphase=2.68%
UNIT=NM
A=0.53322+-0.00010
c0=0.80652+-0.00026
b10=0.01268+-0.00068
b1l=0.01222+-0.00036
K20=0.0000008+-0.0000011
K2l=0.000265+-0.000017
cdetune=1.487+-0.061
GEWICHT=0.001540+-0.000044
GrainSize(1,0,0)=33.5+-1.8
```

1	0.3833	0.0500	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.2833	0.0000	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.3333	-0.0500	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.2833	-0.0500	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.0500	0.3333	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.3833	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.0500	0.3833	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	-0.0500	0.3333	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.0000	0.2833	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	-0.0500	0.2833	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.7167	0.6667	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.6667	0.7167	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.7167	0.7167	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.6167	0.6667	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.6667	0.6167	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.6167	0.6167	0.0151	E(1,0)=CL-1(0.0208))
1	0.3333	0.0000	0.0025	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.0000	0.3333	0.0025	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.6667	0.6667	0.0025	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.6667	0.0000	0.0078	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.0000	0.6667	0.0078	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.3333	0.3333	0.0078	E(0,1)=(O-2(1.0000),CL-1(0.0000))
1	0.7917	0.0000	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.7917	0.1250	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.6667	-0.1250	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.3333	0.1250	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.2083	0.0000	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.2083	-0.1250	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.1250	0.6667	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.1250	0.7917	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.0000	0.5417	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.6667	0.7917	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.5417	0.6667	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.5417	0.5417	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.4583	0.3333	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.4583	0.4583	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.3333	0.2083	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.0000	0.4583	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	-0.1250	0.3333	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	-0.1250	0.2083	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.7167	0.0000	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.7167	0.0500	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.6667	-0.0500	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.3333	0.0500	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.2833	0.0000	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.2833	-0.0500	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.0500	0.6667	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.0500	0.7167	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.0000	0.6167	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.6667	0.7167	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.6167	0.6667	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.6167	0.6167	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.3833	0.3333	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.3833	0.3833	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.3333	0.2833	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.0000	0.3833	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	-0.0500	0.3333	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	-0.0500	0.2833	0.0151	E(0,1)=(O-2(0.0328))
1	0.7917	0.0000	0.0151	E(0,1)=CL-1(0.0208))
1	0.7917	0.1250	0.0151	E(0,1)=CL-1(0.0208))
1	0.6667	-0.1250	0.0151	E(0,1)=CL-1(0.0208))
1	0.3333	0.1250	0.0151	E(0,1)=CL-1(0.0208))
1	0.2083	0.0000	0.0151	E(0,1)=CL-1(0.0208))</

Anhang

```
1 0.3833 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3833 0.3833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.3333 0.2833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 0.0000 0.3833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 -0.0500 0.3333 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
1 -0.0500 0.2833 0.0151 E(0,1)=(CL-1(0.0208))
```

Local parameters and GOALs for phase EuHydroxid

SpacegroupNo=176
HermannMauguin=P6_3/m
XrayDensity=5.182
Rphase=2.68%
UNIT=NM
A=0.63615+-0.00013
C=0.365649+-0.000079
B1=0.01189+-0.00025
k1=0
GrainSize(1,0,0)=35.69+-0.74
GrainSize(0,1,0)=35.69+-0.74
GrainSize(0,0,1)=35.69+-0.74
my=0.17234+-0.00010
GEWICHT=SPHAR8, MeanValue(GEWICHT)=0.0000653616
Atomic positions for phase EuHydroxid

2 0.3333 0.6667 0.2500 E=(EU+3(1.0000))
TDS=0.0069+-0.0016

6 0.3960 0.3120 0.2500 E=(O-2(1.0000))
TDS=0

Local parameters and GOALs for phase Zincite

SpacegroupNo=186
HermannMauguin=P6_3mc
XrayDensity=5.658
Rphase=5.85%
UNIT=NM
A=0.325289+-0.000062
C=0.521186+-0.000100
B1=0.001980+-0.000020
k1=1.00000
GrainSize(1,0,0)=160.8+-1.6
GrainSize(0,1,0)=160.8+-1.6
GrainSize(0,0,1)=160.8+-1.6
my=0.027597+-0.000016
GEWICHT=0.0002560+-0.0000012
Atomic positions for phase Zincite

2 0.3333 0.6667 0.5000 E=(ZN+2(1.0000))
TDS=0.00500000

2 0.3333 0.6667 0.8801 E=(O-2(1.0000))
TDS=0.00800000

Korndurchmesser 0,5 µm:

5 Molprozent Europiumersatz

Global parameters and GOALs

LDH/denom=0.8986+-0.0017
Zincite/denom=0.1014+-0.0017
amorph=0.087+-0.017
gLDH=0.913+-0.017
gZnO=0.0934000
gAmorph=0.087+-0.017

10 Molprozent Europiumersatz

Global parameters and GOALs

LDH/denom=0.8846+-0.0015
EuHydroxid/denom=0.00326+-0.00058
Zincite/denom=0.1121+-0.0014
amorph=0.174+-0.012
gLDH=0.823+-0.012
gEuHydroxid=0.00303+-0.00054
gZnO=0.0944000
gAmorph=0.174+-0.012

12,5 Molprozent Europiumersatz

Global parameters and GOALs

LDH/denom=0.8425+-0.0020
EuHydroxid/denom=0.03751+-0.00077
Zincite/denom=0.1200+-0.0015
amorph=0.173+-0.012
gLDH=0.792+-0.012
gEuHydroxid=0.03524+-0.00066
gZnO=0.101300
gAmorph=0.173+-0.012

20 Molprozent Europiumersatz

Global parameters and GOALs

LDH/denom=0.8250+-0.0042
EuHydroxid/denom=0.0372+-0.0012
Zincite/denom=0.1379+-0.0034
amorph=0.257+-0.021
gLDH=0.711+-0.021
gEuHydroxid=0.03202+-0.00081
gZnO=0.106200
gAmorph=0.257+-0.021

Korndurchmesser 5 µm:

5 Molprozent Europiumersatz

Global parameters and GOALs

LDH/denom=0.8926+-0.0018
Zincite/denom=0.1074+-0.0018
amorph=0.144+-0.016
gLDH=0.856+-0.016
gZnO=0.0934000
gAmorph=0.144+-0.016

10 Molprozent Europiumersatz

Global parameters and GOALs

LDH/denom=0.8768+-0.0018
EuHydroxid/denom=0.00558+-0.00100
Zincite/denom=0.1176+-0.0015
amorph=0.218+-0.011
gLDH=0.777+-0.011
gEuHydroxid=0.00494+-0.00089
gZnO=0.0944000
gAmorph=0.218+-0.011

12,5 Molprozent Europiumersatz

Global parameters and GOALs

LDH/denom=0.8151+-0.0023
EuHydroxid/denom=0.0625+-0.0013
Zincite/denom=0.1225+-0.0015
amorph=0.192+-0.011
gLDH=0.750+-0.011
gEuHydroxid=0.0575+-0.0011
gZnO=0.101300
gAmorph=0.192+-0.011

20 Molprozent Europiumersatz

Global parameters and GOALs

LDH/denom=0.7991+-0.0055
EuHydroxid/denom=0.0613+-0.0021
Zincite/denom=0.1396+-0.0039
amorph=0.267+-0.023
gLDH=0.680+-0.023
gEuHydroxid=0.0522+-0.0013
gZnO=0.106200
gAmorph=0.267+-0.023

Anhang G Geräte und Chemikalien

Verwendete Geräte, Zubehör und analytische Software	Hersteller/Bezeichnung
Röntgenpulverdiffraktometer	Bruker D8 Advance
Klimakammer	Bruker MRI
Röntgenliniendetektor	VÅntec, 1D-Detektor
Röntgenpunktdetektor	NaJ-Szintillationszähler, 0D-Detektor
Software für Phasenidentifikation	DiffraPlus Eva / ICDD PDF-2 2007
Rietveldsoftware für Indizierung/Phasenquantifizierung	TOPAS 4.X, BGMN 4.X
Strukturdatenbank	ICSD FIZ Karlsruhe
Rasterelektronenmikroskop	Quanta FEI FEG 200
Transmissionselektronenmikroskop	FEI Tecnai
Bildanalyse Software	EDAX Genesis 6.2 / Envi 4.6
pH-Messgerät	Titrimo Metrohm 706
Ultraschallbad	Bandelin Sonorex Super RK 103
Laborfeinwaagen	Kern 870 / Chyo Balance Corp.
Trockenschrank	Heraeus
LSC	TRICARB 2200 CA Hewlett-Packard
LSC-Software	Specwork 1.0
Kaptonfolie	Dupont
Mylarfolie	Dupont
Vespelprobenträger	Dupont

Alle verwendeten Chemikalien hatten p.A.-Qualität und wurden von den Firmen Merck, Fluka, Aldrich und Riedel-de Haën bezogen (vgl. [CUR 10]). Die laborübliche Reinigungslösung (vgl. Kapitel 5.2.2) wird von der Firma TEGEE-Chemie Bremen produziert. Die $\text{UAl}_x\text{-Al}$ - und $\text{U}_3\text{Si}_2\text{-Al}$ -Proben unbestrahlter FR-BE wurden von den Firmen Nukem und Cerca bezogen.

Anhang H Molmassen

Bezeichnung/Mineralname	Chemische Formel	Molmasse [g/mol]
Lesukit	$(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Cl}_7)_8$	10298,300
Gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	78,00
Bayerit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	78,00
Nordstrandit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	78,00
LDH 3R	$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{SO}_4(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	614,880
LDH 2H	$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	614,880
LDH Sulfat	$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	640,037
Greenrust	$\text{Fe}_8\text{Cl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	861,841
Akaganeit	$\text{Fe}(\text{O}_{0,6}(\text{OH})_{0,3}\text{Cl}_{0,1})$	74,092
Goethit	$\text{FeO}(\text{OH})$	88,850
Lepidokrokit	$\text{FeO}(\text{OH})$	88,850
Fe(II)-Hydroxid	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	88,950
Lawrencit	FeCl_2	126,751
Hibschit	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}, (x=0.2-1.5)$	426,39
Phillipsit	$\text{KCa}(\text{Si}_5\text{Al}_3)\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	662,422
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,66
Halbhydrat	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	145,148
Hämatit	Fe_2O_3	159,69
Uransilizid	U_3Si_2	768,281
Uranaluminid	UAl_4	345,296
Aluminium	Al	26,9815
Eisen	Fe	55,845

Anhang I LDH-Steuerdateien für DIFFaX und BGMN

LDH-Typ

{Datei für LDH-Modell mit 5 Mol% Europium }
 {Einführung eines inversen Layers für 3R1-Typ -> Stapelfehlordnung mit 2H1}

INSTRUMENTAL {Messmethode}
 X-RAY {X-Ray-Simulation}
 1.540598 {Wellenlänge}
 LORENTZIAN 0.5 0.3 0.3 trim {Instrumentelle Peakverbreiterung}

STRUCTURAL {Strukturbeschreibung}
 5.334 5.334 8.069 120.0 {Gitterparameter}
 -1 {Punktgruppensymmetrie}
 2 {Anzahl der Layer}
 infinite {Schichtausdehnung, in a- und b-Richtung [Å] bzw. Durchmesser}

LAYER 1
 none {Schichtsymmetrie}

Mg2+ 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.75
 Mg2+ 2 0.6666 0.3333 0.0 0.0 0.75
 Mg2+ 3 0.3333 0.6666 0.0 0.0 0.75
 Al3+ 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.2
 Al3+ 2 0.6666 0.3333 0.0 0.0 0.20
 Al3+ 3 0.3333 0.6666 0.0 0.0 0.20
 Eu3+ 1 0.6666 0.3333 0.0 0.0 0.05
 Eu3+ 2 0.3333 0.6666 -0.0 0.0 0.05
 Eu3+ 5 0.0 0.0 0.0 0.0 0.05
 Cl1- 1 0.3333 0.0000 0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 2 0.0000 0.3333 0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 3 0.6666 0.6666 0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 4 0.6666 0.0000 -0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 5 0.0000 0.6666 -0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 6 0.3333 0.3333 -0.5000 0.0000 0.0625

O 2- 1 0.3333 0.0000 0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 2 0.0000 0.3333 0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 3 0.6666 0.6666 0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 4 0.6666 0.0000 -0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 5 0.0000 0.6666 -0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 6 0.3333 0.3333 -0.5000 0.0000 0.125

O 2- 7 0.6666 0.6666 0.121 0.0 1.0 {Oktaedersauerstoffe}
 O 2- 8 0.3333 0.3333 -0.121 0.0 1.0
 O 2- 8 0.3333 0.0000 0.121 0.0 1.0
 O 2- 9 0.6666 0.0000 -0.121 0.0 1.0
 O 2- 10 0.0000 0.3333 0.121 0.0 1.0
 O 2- 11 0.0000 0.6666 -0.121 0.0 1.0

LAYER 2
 none {Schichtsymmetrie, NONE alternativ}

Mg2+ 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.75
 Mg2+ 2 0.3333 0.6666 0.0 0.0 0.75
 Mg2+ 3 0.6666 0.3333 0.0 0.0 0.75
 Al3+ 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.2
 Al3+ 2 0.3333 0.6666 0.0 0.0 0.20
 Al3+ 3 0.6666 0.3333 0.0 0.0 0.20
 Eu3+ 1 0.3333 0.6666 0.0 0.0 0.05
 Eu3+ 2 0.6666 0.3333 -0.0 0.0 0.05
 Eu3+ 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.05

Cl1- 1 0.6667 0.0000 0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 2 0.0000 0.6666 0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 3 0.3333 0.3333 0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 4 0.3333 0.0000 -0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 5 0.0000 0.3333 -0.5000 0.0000 0.0625
 Cl1- 6 0.6666 0.6666 -0.5000 0.0000 0.0625

O 2- 1 0.6667 0.0000 0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 2 0.0000 0.6666 0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 3 0.3333 0.3333 0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 4 0.3333 0.0000 -0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 5 0.0000 0.3333 -0.5000 0.0000 0.125
 O 2- 6 0.6666 0.6666 -0.5000 0.0000 0.125

Anhang

```
O 2- 7 0.3333 0.3333 0.121 0.0 1.0 {Oктаedersauerstoffe}
O 2- 8 0.6666 0.6666 -0.121 0.0 1.0
O 2- 8 0.6666 0.0000 0.121 0.0 1.0
O 2- 9 0.3333 0.0000 -0.121 0.0 1.0
O 2- 10 0.0000 0.6666 0.121 0.0 1.0
O 2- 11 0.0000 0.3333 -0.121 0.0 1.0
```

STACKING
recursive
infinite

```
TRANSITIONS {Stapelvektoren}
{Startlayer=Layer 1}
0.70 1/3 1/3 1.0 {Layer 1 zu Layer 1}
0.30 0.0 0.0 1.0 {Layer 1 zu Layer 2}
```

```
{Startlayer=Layer 2}
0.30 0.0 0.0 1.0 {Layer 2 zu Layer 1}
0.70 2/3 2/3 1.0 {Layer 2 zu Layer 2}
```

AFM-Typ

{Datei für AFM-Modell mit 5 Mol% Europium }
{Einführung eines inversen Layers für 3R1-Typ -> Stapelfehlordnung mit 2H1 }

```
INSTRUMENTAL {Messmethode}
X-RAY {X-Ray-Simulation}
1.540598 {Wellenlänge}
LORENTZIAN 0.5 0.3 0.3 trim {Instrumentelle Peakverbreiterung}
```

```
STRUCTURAL {Strukturbeschreibung}
5.334 5.334 8.069 120.0 {Gitterparameter}
-1 {Punktgruppensymmetrie -1}
2 {Anzahl der Layer}
infinite {Schichtausdehnung. in a- und b-Richtung [Å] bzw. Durchmesser}
```

```
LAYER 1
NONE {Schichtsymmetrie}
Mg2+ 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.772
Mg2+ 2 0.6666 0.3333 0.0 0.0 0.75
Mg2+ 3 0.3333 0.6666 0.0 0.0 0.75
Al3+ 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.178
Al3+ 2 0.6666 0.3333 0.0 0.0 0.20
Al3+ 3 0.3333 0.6666 0.0 0.0 0.20
Eu3+ 1 0.6666 0.3333 0.07593 0.0 0.05
Eu3+ 2 0.3333 0.6666 -0.07593 0.0 0.05
```

```
Cl1- 1 0.3333 0.0000 0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 2 0.0000 0.3333 0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 3 0.6666 0.6666 0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 4 0.6666 0.0000 -0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 5 0.0000 0.6666 -0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 6 0.3333 0.3333 -0.5000 0.0000 0.0625
```

```
O 2- 1 0.3333 0.0000 0.5000 0.0000 0.125
O 2- 2 0.0000 0.3333 0.5000 0.0000 0.125
O 2- 3 0.6666 0.6666 0.5000 0.0000 0.125
O 2- 4 0.6666 0.0000 -0.5000 0.0000 0.125
O 2- 5 0.0000 0.6666 -0.5000 0.0000 0.125
O 2- 6 0.3333 0.3333 -0.5000 0.0000 0.125
```

```
O 2- 7 0.6666 0.6666 0.121 0.0 1.0 {Oктаedersauerstoffe}
O 2- 8 0.3333 0.3333 -0.121 0.0 1.0
O 2- 9 0.3333 0.0000 0.121 0.0 1.0
O 2- 10 0.6666 0.0000 -0.121 0.0 1.0
O 2- 11 0.0000 0.3333 0.121 0.0 1.0
O 2- 12 0.0000 0.6666 -0.121 0.0 1.0
```

```
O 2- 13 0.6666 0.3333 0.40019 0.0 0.05 {7. Koordinationsbaustein für AFM-Modell}
O 2- 14 0.3333 0.6666 -0.40019 0.0 0.05
```

```
LAYER 2
NONE {Schichtsymmetrie}
Mg2+ 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.772
Mg2+ 2 0.3333 0.6666 0.0 0.0 0.75
Mg2+ 3 0.6666 0.3333 0.0 0.0 0.75
Mg2+ 4 -0.3333 -0.6666 0.0 0.0 0.75
```

Anhang

```
Mg2+ 5 -0.6666 -0.3333 0.0 0.0 0.75
Al3+ 1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.178
Al3+ 2 0.3333 0.6666 0.0 0.0 0.20
Al3+ 3 0.6666 0.3333 0.0 0.0 0.20
Eu3+ 1 0.3333 0.6666 0.07593 0.0 0.05
Eu3+ 2 0.6666 0.3333 -0.07593 0.0 0.05

Cl1- 1 0.6667 0.0000 0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 2 0.0000 0.6666 0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 3 0.3333 0.3333 0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 4 0.3333 0.0000 -0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 5 0.0000 0.3333 -0.5000 0.0000 0.0625
Cl1- 6 0.6666 0.6666 -0.5000 0.0000 0.0625

O 2- 1 0.6667 0.0000 0.5000 0.0000 0.125
O 2- 2 0.0000 0.6666 0.5000 0.0000 0.125
O 2- 3 0.3333 0.3333 0.5000 0.0000 0.125
O 2- 4 0.3333 0.0000 -0.5000 0.0000 0.125
O 2- 5 0.0000 0.3333 -0.5000 0.0000 0.125
O 2- 6 0.6666 0.6666 -0.5000 0.0000 0.125

O 2- 7 0.3333 0.3333 0.121 0.0 1.0 {Oktaedersauerstoffe}
O 2- 8 0.6666 0.6666 -0.121 0.0 1.0
O 2- 9 0.6666 0.0000 0.121 0.0 1.0
O 2- 10 0.3333 0.0000 -0.121 0.0 1.0
O 2- 11 0.0000 0.6666 0.121 0.0 1.0
O 2- 12 0.0000 0.3333 -0.121 0.0 1.0

O 2- 13 0.3333 0.6666 0.40019 0.0 0.05 {7. Koordinationsbaustein für AFM-Modell}
O 2- 14 0.6666 0.3333 -0.40019 0.0 0.05
```

STACKING

```
recursive
infinite
```

TRANSITIONS {Stapelvektoren}

```
{Startlayer=Layer 1}
0.70 1/3 1/3 1.0 {Layer 1 zu Layer 1}
0.30 0.0 0.0 1.0 {Layer 1 zu Layer 2}
```

```
{Startlayer=Layer 2}
0.30 0.0 0.0 1.0 {Layer 2 zu Layer 1}
0.70 2/3 2/3 1.0 {Layer 2 zu Layer 2}
```

Rietveld-LDH

```
PHASE=LDH SpacegroupNo=1 HermannMauguin=P1 Setting=1 Lattice=Triclinic
PARAM=A=0.53 0.52^0.54 B=A PARAM=c0=0.8 0.795^0.82 //
ALPHA=90 BETA=90 GAMMA=120 //
// haendisch definierte hexagonale Anisotropien
anisosqr(2):((4/3)*(sqr(h)+sqr(k)+h*k)*#1/sqr(A)+#2*sqr(1/C))/sqr(sk)
anisolin(2):sqrt((4/3)*(sqr(h)+sqr(k)+h*k)*sqr(#1/A)+sqr(#2*1/C))/sk
//
pi==2*acos(0)
layer==50 // layer: factor for elongation in c direction
C=c0*layer // C: lattice parameter c for supercell
//
// ----- hkl-abhängige Reflexverbreiterung, allgemeiner Fall
RP=4
PARAM=b10=0.004 0 // isotropic broadening of hkl reflections
PARAM=b11=0.005 0 // isotropic broadening of 00l reflections
PARAM=K20=0.00001 0 // strain broadening of hkl reflections
PARAM=K21=0.0001 0 // strain broadening of 00l lines
B1=anisolin(b10,b11)
k2=anisosqr(K20,K21)
//
// cdetune parametrisiert
PARAM=cdetune=1.5 0^5
detune=1-cdetune/layer // Deutlich kleiner 1, damit Basisreflexe nicht ueberhoechen
PARAM=preferc=0 // PO zu vernachlässigen
PARAM=GEWICHT=0 0
//
GEWICHT[1]=GEWICHT*layer*anisosqr(1-preferc/2,1+preferc)
//
//
GOAL:LDH=GEWICHT*ifthenelse(ifdef(d),exp(my*d^3/4),1)
```


Anhang

```
GOAL=GrainSize(1,0,0)
GOAL=GrainSize(1,1,0)
GOAL=GrainSize(0,1,0)
GOAL=GrainSize(0,0,1)
//
N==2 FMult=2 // number of layers, order of matrix

// translation vectors layer i => layer j
ptxy=0
tx[1,1]=1/3+ptxy ty[1,1]=1/3+ptxy tz[1,1]=1/layer PARAM=p[1,1]=0.55_0.4^0.85
tx[1,2]=0 ty[1,2]=0 tz[1,2]=1/layer p[1,2]=1-p[1,1]

tx[2,1]=0 ty[2,1]=0 tz[2,1]=1/layer p[2,1]=p[1,2]
tx[2,2]=2/3+ptxy ty[2,2]=2/3+ptxy tz[2,2]=1/layer p[2,2]=p[1,1]

// proportion of layer type
p[1]=0.5 p[2]=1-p[1]

F=cat(i==1,while(le(i,N),j==1,while(le(j,N),
FT=-detune*p[i,j],phi=2*pi*(h*tx[i,j]+k*ty[i,j]+l*tz[i,j]),
Treal[i,j]=-FT*cos(phi),Timag[i,j]=-FT*sin(phi),j=j+1),
Treal[i,i]=Treal[i,i]+1,
Freal[i]=F[i]*cos(phi[i]*pi/180),Fimag[i]=F[i]*sin(phi[i]*pi/180),i=i+1),
cgauss(Treal,Timag,phireal,phiimag,Freal,Fimag,1E-8,N),
f2=0,i=1,while(le(i,N),
f2=f2+p[i]*(2*(Freal[i]*phireal[i]+Fimag[i]*phiimag[i])
-sqrt(Freal[i])-sqrt(Fimag[i])),i=i+1),sqrt(f2))

density=cat(s==0,i==1,while(le(i,N),s=s+p[i]*density[i],i=i+1),layer*s)
my=cat(s==0,i==1,while(le(i,N),s=s+p[i]*my[i],i=i+1),layer*s)

// ++++ STRUCTURE ++++++

//
// --- z value in nm ---
Ocd=0.1000 // Start
PARAM=dOk=0.202
Ocu=Ocd+dOk
//
dOkz=0.0
OcOkd=Ocd-dOkz
OcOku=Ocu+dOkz
//
MGc=Ocd+0.5*dOk
//
dAl=0.0
ALcd=MGc-dAl
ALcu=MGc+dAl
//
dEu=0.0
EUcd=MGc-dEu
EUcu=MGc+dEu
//
CLc=(Ocd+Ocu)/2+0.5*c0
dCl=0.0
CLcd=CLc-dCl
CLcu=CLc+dCl
//
H2Oc=(Ocd+Ocu)/2+0.5*c0
dH2O=0.0
H2Ocd=H2Oc-dH2O
H2Ocu=H2Oc+dH2O
//
zOd=Ocd
zOu=Ocu
//
zOdOk=OcOkd
zOuOk=OcOku
//
zMG1=MGc
zALd=ALcd
zALu=ALcu
zEUd=EUcd
zEUu=EUcu
//
zH2O=H2Oc
zH2Od=H2Ocd
```

Anhang

```
zH2Ou=H2Ocu
zCL=CLc
zCLd=CLcd
zCLu=CLcu
//
// Verschiebungsbetraege IL H2O
//
PARAM=pxya=0.15_0.125^0.175
xx1=pxya
xx2=0
xx3=pxya
xx4=-pxya
xx5=0
xx6=-pxya
//
yy1=0
yy2=pxya
yy3=pxya
yy4=0
yy5=-pxya
yy6=-pxya
//
PARAM=pxyb=0.06_0.05^0.07
xx11=pxyb
xx12=0
xx13=pxyb
xx14=-pxyb
xx15=0
xx16=-pxyb
//
yy11=0
yy12=pxyb
yy13=pxyb
yy14=0
yy15=-pxyb
yy16=-pxyb
// Verschiebungsbetraege Oktaeder regulär
// oben
Oorx1=0
Oorx2=0
Oorx3=0
Oorx4=0
//
Oory1=0
Oory2=0
Oory3=0
Oory4=0
//
// unten
Ourx1=0
Ourx2=0
Ourx3=0
Ourx4=0
//
Oury1=0
Oury2=0
Oury3=0
Oury4=0
//
// Verschiebungsbetraege Oktaeder Eu/Eu
// oben
Oox1=0
Oox2=0
Oox3=0
Oox4=0
//
Ooy1=0
Ooy2=0
Ooy3=0
Ooy4=0
//
// unten
Oux1=0
Oux2=0
Oux3=0
Oux4=0
//
```

Anhang

```
Ouy1=0
Ouy2=0
Ouy3=0
Ouy4=0
//
// BD
//
pMg=0.75
PARAM=pAl=0.2_0.1975^0.2025
pEu=0.25-pAl
pCl=(1-pMg)/12
pCl1=pCl
pCl2=pCl1
PARAM=pH2O=0.05_0.005^0.2
pH2O1=pH2O
pH2O2=pH2O1
//
pOK=pH2O*12
pClK=pCl
//
pOK1=1
pClK1=1-pOK1
// TDS
//
PARAM=TMg=0.02_0.01^0.075
PARAM=TAI=0.02_0.01^0.075
PARAM=TEu=0.02_0.01^0.075
PARAM=TH2O=0.015_0.01^0.075
PARAM=TO=0.03_0.01^0.075
PARAM=TCI=0.03_0.01^0.075
//
//
E(1,1)=MG+2(pMg) Wyckoff=a x=2/3 y=1/3 z=zMG1/C TDS=TMg
E(1,1)=MG+2(pMg) Wyckoff=a x=1/3 y=2/3 z=zMG1/C TDS=TMg
E(1,1)=MG+2(pMg) Wyckoff=a x=0 y=0 z=zMG1/C TDS=TMg
//
E(1,1)=AL+3(pAl) Wyckoff=a x=2/3 y=1/3 z=zMG1/C TDS=TAI
E(1,1)=AL+3(pAl) Wyckoff=a x=1/3 y=2/3 z=zMG1/C TDS=TAI
E(1,1)=AL+3(pAl) Wyckoff=a x=0 y=0 z=zMG1/C TDS=TAI
//
E(1,1)=EU+3(pEu) Wyckoff=a x=1/3 y=2/3 z=zMG1/C TDS=TEu
E(1,1)=EU+3(pEu) Wyckoff=a x=0 y=0 z=zMG1/C TDS=TEu
E(1,1)=EU+3(pEu) Wyckoff=a x=2/3 y=1/3 z=zMG1/C TDS=TEu
//
// Oktaedersauerstoff down
E(1,0)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=2/3+Oourx1 y=0.0+Oury1 z=zOd/C TDS=TO
E(1,0)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=0.0+Oourx2 y=2/3+Oury2 z=zOd/C TDS=TO
E(1,0)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=1/3+Oourx3 y=1/3+Oury3 z=zOd/C TDS=TO
// Oktaedersauerstoff up
E(1,0)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=1/3+Oourx1 y=0.0+Oory1 z=zOu/C TDS=TO
E(1,0)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=0.0+Oourx2 y=1/3+Oory2 z=zOu/C TDS=TO
E(1,0)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=2/3+Oourx3 y=2/3+Oory3 z=zOu/C TDS=TO
//
// Zwischenschicht: H2O an obere Oktaedersauerstoff gekoppelt vgl. Strukturmodelle Belotto, Allmann
//
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx1 y=0.0+yy1 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=1/3+xx2 y=0.0+yy2 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx3 y=0.0+yy3 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=1/3+xx4 y=0.0+yy4 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx5 y=0.0+yy5 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=1/3+xx6 y=0.0+yy6 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0+xx1 y=1/3+yy1 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=0+xx2 y=1/3+yy2 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0+xx3 y=1/3+yy3 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=0+xx4 y=1/3+yy4 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0+xx5 y=1/3+yy5 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=0+xx6 y=1/3+yy6 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx1 y=2/3+yy1 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=2/3+xx2 y=2/3+yy2 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx3 y=2/3+yy3 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=2/3+xx4 y=2/3+yy4 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx5 y=2/3+yy5 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=2/3+xx6 y=2/3+yy6 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
//
```

Anhang

```
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx11 y=0.0+yy11 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=1/3+xx12 y=0.0+yy12 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx13 y=0.0+yy13 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=1/3+xx14 y=0.0+yy14 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx15 y=0.0+yy15 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=1/3+xx16 y=0.0+yy16 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0.0+xx11 y=1/3+yy11 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=0.0+xx12 y=1/3+yy12 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0.0+xx13 y=1/3+yy13 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=0.0+xx14 y=1/3+yy14 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0.0+xx15 y=1/3+yy15 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=0.0+xx16 y=1/3+yy16 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx11 y=2/3+yy11 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=2/3+xx12 y=2/3+yy12 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx13 y=2/3+yy13 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=2/3+xx14 y=2/3+yy14 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx15 y=2/3+yy15 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(1,0)=O-2(pH2O1) Wyckoff=a x=2/3+xx16 y=2/3+yy16 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
// Zwischenschicht: Cl an obere Oktaedersauerstoff gekoppelt vgl. Strukturmodelle Belotto, Allmann
//
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx1 y=0.0+yy1 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=1/3+xx2 y=0.0+yy2 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx3 y=0.0+yy3 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=1/3+xx4 y=0.0+yy4 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx5 y=0.0+yy5 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=1/3+xx6 y=0.0+yy6 z=zCL/C TDS=TCI
//
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx1 y=1/3+yy1 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=0.0+xx2 y=1/3+yy2 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx3 y=1/3+yy3 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=0.0+xx4 y=1/3+yy4 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx5 y=1/3+yy5 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=0.0+xx6 y=1/3+yy6 z=zCL/C TDS=TCI
//
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx1 y=2/3+yy1 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=2/3+xx2 y=2/3+yy2 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx3 y=2/3+yy3 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=2/3+xx4 y=2/3+yy4 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx5 y=2/3+yy5 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=2/3+xx6 y=2/3+yy6 z=zCL/C TDS=TCI
//
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx11 y=0.0+yy11 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=1/3+xx12 y=0.0+yy12 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx13 y=0.0+yy13 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=1/3+xx14 y=0.0+yy14 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx15 y=0.0+yy15 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=1/3+xx16 y=0.0+yy16 z=zCL/C TDS=TCI
//
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx11 y=1/3+yy11 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=0.0+xx12 y=1/3+yy12 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx13 y=1/3+yy13 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=0.0+xx14 y=1/3+yy14 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx15 y=1/3+yy15 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=0.0+xx16 y=1/3+yy16 z=zCL/C TDS=TCI
//
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx11 y=2/3+yy11 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=2/3+xx12 y=2/3+yy12 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx13 y=2/3+yy13 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=2/3+xx14 y=2/3+yy14 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx15 y=2/3+yy15 z=zCL/C TDS=TCI
E(1,0)=CL-1(pCl1) Wyckoff=a x=2/3+xx16 y=2/3+yy16 z=zCL/C TDS=TCI
//
// AFM: 180°-Rotation o. Spiegelung
//
// Oktaedersauerstoff down
E(0,1)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=1/3+Oourx1 y=0.0+Oury1 z=zOd/C TDS=TO
E(0,1)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=0.0+Oourx2 y=1/3+Oury2 z=zOd/C TDS=TO
E(0,1)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=2/3+Oourx3 y=2/3+Oury3 z=zOd/C TDS=TO
// Oktaedersauerstoff up
E(0,1)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=2/3+Oourx1 y=0.0+Oory1 z=zOu/C TDS=TO
E(0,1)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=0.0+Oourx2 y=2/3+Oory2 z=zOu/C TDS=TO
E(0,1)=(O-2(pOK1),CL-1(pClK1)) Wyckoff=a x=1/3+Oourx3 y=1/3+Oory3 z=zOu/C TDS=TO
//
// Zwischenschicht: H2O an obere Oktaedersauerstoff gekoppelt vgl. Strukturmodelle Belotto, Allmann
```

Anhang

```
//
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx1 y=0.0+yy1 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx3 y=0.0+yy3 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx5 y=0.0+yy5 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=1/3+xx2 y=0.0+yy2 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=1/3+xx4 y=0.0+yy4 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=1/3+xx6 y=0.0+yy6 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0.0+xx1 y=2/3+yy1 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0.0+xx3 y=2/3+yy3 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0.0+xx5 y=2/3+yy5 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=2/3+xx2 y=2/3+yy2 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=2/3+xx4 y=2/3+yy4 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=2/3+xx6 y=2/3+yy6 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx1 y=1/3+yy1 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx3 y=1/3+yy3 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx5 y=1/3+yy5 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=0.0+xx2 y=1/3+yy2 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=0.0+xx4 y=1/3+yy4 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=0.0+xx6 y=1/3+yy6 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx11 y=0.0+yy11 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx13 y=0.0+yy13 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=2/3+xx15 y=0.0+yy15 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=1/3+xx12 y=0.0+yy12 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=1/3+xx14 y=0.0+yy14 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=1/3+xx16 y=0.0+yy16 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0.0+xx11 y=2/3+yy11 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0.0+xx13 y=2/3+yy13 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=0.0+xx15 y=2/3+yy15 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=2/3+xx12 y=2/3+yy12 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=2/3+xx14 y=2/3+yy14 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=2/3+xx16 y=2/3+yy16 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx11 y=1/3+yy11 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx13 y=1/3+yy13 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O) Wyckoff=a x=1/3+xx15 y=1/3+yy15 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=0.0+xx12 y=1/3+yy12 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=0.0+xx14 y=1/3+yy14 z=zH2O/C TDS=TH2O
E(0,1)=O-2(pH2O2) Wyckoff=a x=0.0+xx16 y=1/3+yy16 z=zH2O/C TDS=TH2O
//
// Zwischenschicht: Cl an obere Oktaedersauerstoff gekoppelt vgl. Strukturmodelle Belotto, Allmann
//
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx1 y=0.0+yy1 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx3 y=0.0+yy3 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx5 y=0.0+yy5 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=1/3+xx2 y=0.0+yy2 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=1/3+xx4 y=0.0+yy4 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=1/3+xx6 y=0.0+yy6 z=zCL/C TDS=TCI
//
//
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx1 y=2/3+yy1 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx3 y=2/3+yy3 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx5 y=2/3+yy5 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=2/3+xx2 y=2/3+yy2 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=2/3+xx4 y=2/3+yy4 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=2/3+xx6 y=2/3+yy6 z=zCL/C TDS=TCI
//
//
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx1 y=1/3+yy1 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx3 y=1/3+yy3 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx5 y=1/3+yy5 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=0.0+xx2 y=1/3+yy2 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=0.0+xx4 y=1/3+yy4 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=0.0+xx6 y=1/3+yy6 z=zCL/C TDS=TCI
//
//
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx11 y=0.0+yy11 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx13 y=0.0+yy13 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=2/3+xx15 y=0.0+yy15 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=1/3+xx12 y=0.0+yy12 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=1/3+xx14 y=0.0+yy14 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=1/3+xx16 y=0.0+yy16 z=zCL/C TDS=TCI
//
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx11 y=2/3+yy11 z=zCL/C TDS=TCI
```

Anhang

```
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx13 y=2/3+yy13 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=0.0+xx15 y=2/3+yy15 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=2/3+xx12 y=2/3+yy12 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=2/3+xx14 y=2/3+yy14 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=2/3+xx16 y=2/3+yy16 z=zCL/C TDS=TCI
//
//
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx11 y=1/3+yy11 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx13 y=1/3+yy13 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl) Wyckoff=a x=1/3+xx15 y=1/3+yy15 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=0.0+xx12 y=1/3+yy12 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=0.0+xx14 y=1/3+yy14 z=zCL/C TDS=TCI
E(0,1)=CL-1(pCl2) Wyckoff=a x=0.0+xx16 y=1/3+yy16 z=zCL/C TDS=TCI
//
```


Band / Volume 138

Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems

F. Scharf (2012), vi, 223 pp.

ISBN: 978-3-89336-784-9

Band / Volume 139

Clouds and aerosol in infrared radiative transfer calculations for the analysis of satellite observations

S. Griebach (2012), viii, 169 pp.

ISBN: 978-3-89336-785-6

Band / Volume 140

Untersuchung zum Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF) Prozess

A. Hospach (2012), 165 pp.

ISBN: 978-3-89336-787-0

Band / Volume 141

Development of thermal spray processes with liquid feedstocks

A. Guignard (2012), 128 pp.

ISBN: 978-3-89336-788-7

Band / Volume 142

Herstellung uranbasierter Keramiken mittels interner Gelierung zur Konversion trivalenter Actinoiden

H. Daniels (2012), 154 pp.

ISBN: 978-3-89336-794-8

Band / Volume 143

Experimental and numerical studies on solute transport in unsaturated heterogeneous porous media under evaporation conditions

M. Bechtold (2012), xviii, 131 pp.

ISBN: 978-3-89336-795-5

Band / Volume 144

Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff

D. Krieg (2012), 228 pp.

ISBN: 978-3-89336-800-6

Band / Volume 145

Mechanistic studies on the OH-initiated atmospheric oxidation of selected aromatic hydrocarbons

S. Nehr (2012), viii, 129 pp.

ISBN: 978-3-89336-804-4

Band / Volume 146

Electron Spin Resonance Investigation of Semiconductor Materials for Application in Thin-Film Silicon Solar Cells

L. Xiao (2012), VIII, 147 pp.

ISBN: 978-3-89336-805-1

Band / Volume 147

Untersuchungen zum Sicherheits- und Transmutationsverhalten innovativer Brennstoffe für Leichtwasserreaktoren

O. Schitthelm (2012), V, 150 pp.

ISBN: 978-3-89336-806-8

Band / Volume 148

IEK-Report 2011. Klimarelevante Energieforschung

(2012), ca. 250 pp.

ISBN: 978-3-89336-808-2

Band / Volume 149

IEK-Report 2011. Climate-Relevant Energy Research

(2012), ca. 250 pp.

ISBN: 978-3-89336-809-9

Band / Volume 150

Netzintegration von Fahrzeugen mit elektrifizierten Antriebssystemen in bestehende und zukünftige Energieversorgungsstrukturen (2012)

ISBN: 978-3-89336-811-2

Band / Volume 151

Stratospheric ClOOCl chemistry at high solar zenith angles

O. Suminska-Ebersoldt (2012), VI, 126 pp

ISBN: 978-3-89336-817-4

Band / Volume 152

Keramiken und Keramikkombinationen zur Feinstpartikelabscheidung mit Hilfe thermisch induzierter Potentialfelder und Elektronenemissionen

D. Wenzel (2012), XXV, 155 pp

ISBN: 978-3-89336-820-4

Band / Volume 153

Bildung von sekundären Phasen bei tiefeingeologischer Endlagerung von Forschungsreaktor-Brennelementen – Struktur- und Phasenanalyse

A. Neumann (2012), 329 pp

ISBN: 978-3-89336-822-8

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

